

N° D'ORDRE :
70.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LÉONCE BERT,

Agrégé de l'Université, Professeur au Lycée Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

1^{re} THÈSE. — ÉDIFICATION DE LA SÉRIE PARACYMÉNIQUE A PARTIR
DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1925, devant la Commission d'examen.

MM. GRIGNARD, *Président.*
LOCQUIN, }
THOVERT, } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1925



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553205_0071

N° D'ORDRE :
70.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. LÉONCE BERT,

Agrégé de l'Université, Professeur au Lycée Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

1^{re} THÈSE. — ÉDIFICATION DE LA SÉRIE PARACYMÉNIQUE A PARTIR
DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1925, devant la Commission d'examen.

MM. GRIGNARD, *Président.*
LOCQUIN, } *Examineurs.*
THOVERT; }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, EDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyen :

M. DEPÉRET O *, *U*I. *Membre de l'Institut.*

Assesseur :

M. KOEHLER, *, *U*I.

Professeurs honoraires :

MM. VESSIOT, *, *U*I, R. DUBOIS, *, *U*I, GÉRARD. O *, *U*I, RIGOLLOT, *, *U*I.

Professeurs titulaires :

MM. GOUY, O *, <i>U</i> I, <i>Membre de l'Institut.</i>	Physique.
DEPÉRET, O *, <i>U</i> I, <i>Membre de l'Institut.</i>	Géologie.
KOEHLER, O *, <i>U</i> I.....	Zoologie.
OFFRET, *, <i>U</i> I.....	Minéralogie théorique et appliquée.
LE VAVASSEUR, *, <i>U</i> I.....	Calcul différentiel et intégral.
DULAC, *, <i>U</i> I.....	Mathématiques pures.
MASCART, *, <i>U</i> I.....	Astronomie physique.
GRIGNARD, O *, <i>U</i> I, <i>Correspondant de l'Institut.</i> ..	Chimie organique.
SIRE, <i>U</i> A.....	Mécanique rationnelle et appliquée.
COUVREUR, *, <i>U</i> I.....	Physiologie générale et comparée.
MEUNIER, O *, <i>U</i> I.....	Chimie industrielle.
COUTURIER, <i>U</i> I.....	Chimie appliquée.
BEAUVÉRIE, *, <i>U</i> I.....	Botanique.

Professeurs titulaires, (sans chaire) :

MM. VAUTIER, <i>U</i> I.....	Physique.
VANEY, *, <i>U</i> I.....	Zoologie.
THOVERT, *, <i>U</i> I.....	Physique.
LOCQUIN, *, <i>U</i> I.....	Chimie générale.

Maîtres de conférences et chargés de cours complémentaires :

MM. RAY, <i>U</i> I.....	Botanique.
JOB, <i>U</i> A.....	Chimie physique.
PIERRON, <i>U</i> I.....	Chimie appliquée.
RICHE, <i>U</i> I.....	Géologie.
BONNET, <i>U</i> I.....	Zoologie appliquée et Zootechnie.
ROMAN, <i>U</i> I.....	Géologie agricole.
CHIFFLOT, <i>U</i> I.....	Botanique.
MAYET, *, <i>U</i> I.....	Anthropologie.
PELOSSE, <i>U</i> A.....	Sériciculture
CLÉMENT, <i>U</i> I.....	Physiologie.
DONCIEUX, <i>U</i> I.....	P.C.N.S.
SEYEWETZ, *, <i>U</i> I.....	Matières colorantes.

Secrétaire : M. GLÈRE, *U*I.



A
MONSIEUR LE PROFESSEUR
V. GRIGNARD,

Hommage de profonde reconnaissance.

A
MONSIEUR LE PROFESSEUR

R. CHAVASTELON,

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CLERMONT-FERRAND.

Hommage de vive gratitude.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des indices de réfraction.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 24 Avril 1925.

LE RECTEUR,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
J. CAVALIER.

PREMIÈRE THÈSE

ÉDIFICATION

DE

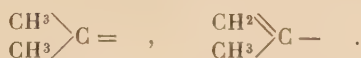
LA SÉRIE PARACYMÉNIQUE

A PARTIR DE

L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

INTRODUCTION.

Le groupement isopropyle $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \rangle \text{CH} -$ et les résidus



qui en dérivent, se rencontrent dans les formules de constitution d'une foule de composés importants, qui se retirent, les uns des produits de fermentation de substances naturelles, les autres des huiles essentielles dont ils constituent des principes odorants.

Je mentionnerai en série acyclique :

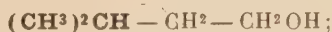
l'alcool isobutylique,



l'acide isobutyrique,



l'alcool isoamylique,



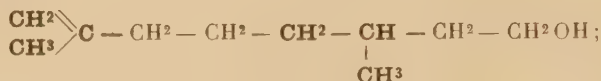
l'acide isovalérique,



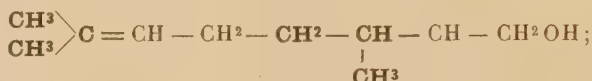
la méthylhepténone,



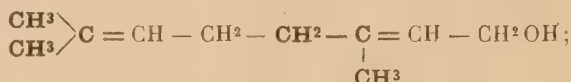
le citronellol,



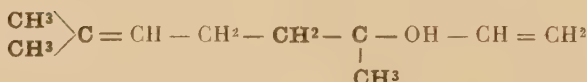
le rhodinol,



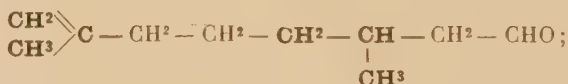
le géraniol et le nérol,



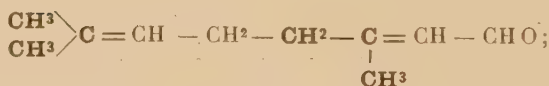
le linalol,



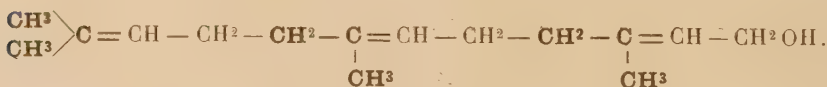
le citronellal,



le citral,



le farnésol,



Je citerai en série cyclique :

le *p*-cymène,



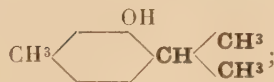
l'aldéhyde *p*-cuminique,



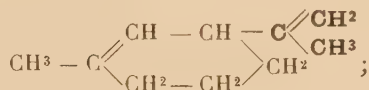
le carvacrol,



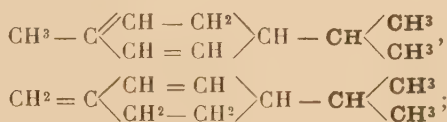
le thymol,



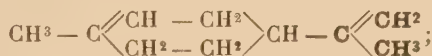
le *d*-sylvestrène,



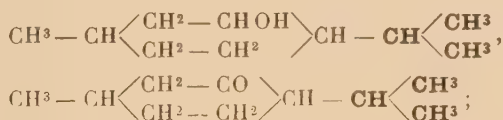
les α et β -phellandrènes,



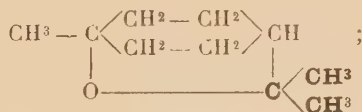
les limonènes et le dipentène,



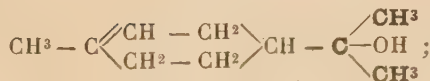
le menthol et la menthone,



le cinéol,



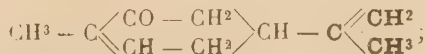
l' α -terpinéol,



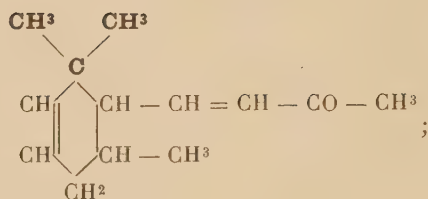
la pulégone,



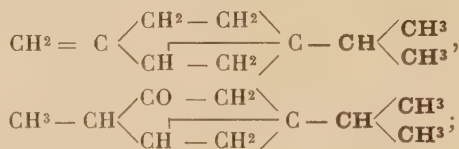
la *d*-carvone,



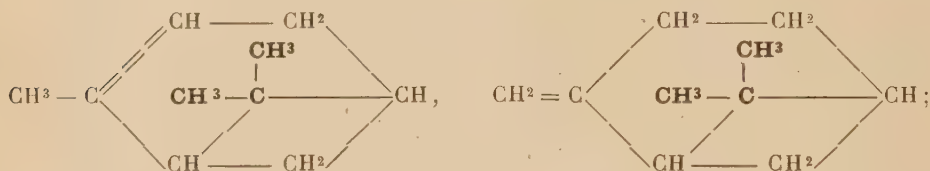
la β -irone,



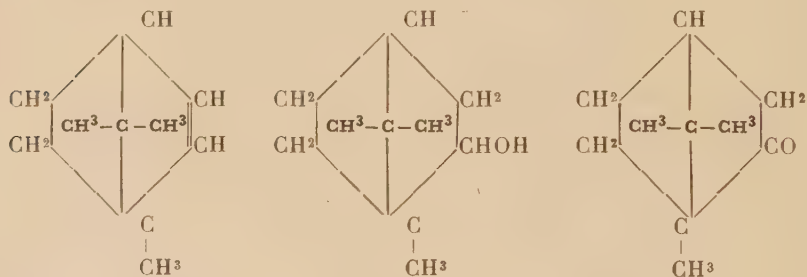
le sabinène et la thuyone,



les α et β -pinènes,



le camphène, le bornéol et le camphre,



Le paracymène et l'aldéhyde paracuminique exceptés, aucun des composés précédents n'a été, à ma connaissance, préparé synthétiquement à partir de l'alcool isopropylique, et encore s'agit-il pour ces deux corps de simples modes de formation. Il en faut sans doute chercher la raison, d'une part dans l'abondance des sources naturelles pour certains d'entre eux, d'autre part dans le prix, resté fort élevé jusqu'à ces dernières années, de l'alcool isopropylique et de ses

éthers halogénés, agents d'introduction du groupe isopropyle dans les molécules des composés organiques. Or, l'alcool isopropylique vient d'entrer dans la pratique industrielle. On l'y prépare de deux façons :

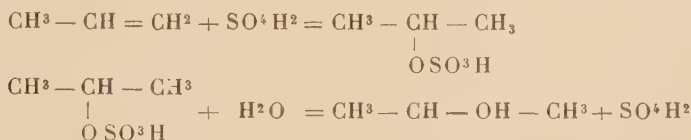
1° Par hydrogénation de l'acétone à 115-125° sur le nickel réduit (Sabatier) ou à 200° pour pression (Ipatief) :



Ce procédé a été mis récemment au point en Allemagne.

Je sais qu'il fonctionnera d'ici peu en France.

2° Par la méthode de Berthelot, en faisant agir sur le propylène successivement l'acide sulfurique et l'eau :



La puissante Société « Standard Oil Co » fabrique ainsi, dans ses raffineries de pétrole des États-Unis, à partir du propylène contenu en quantité assez importante dans les gaz du « cracking » de l'alcool isopropylique à 91 pour 100, qu'elle met en vente sous le nom de « petrohol ».

On voit qu'à partir des deux sources mentionnées, l'industrie est aujourd'hui en mesure de produire des quantités presque illimitées d'alcool isopropylique, qui ne sert guère à l'heure actuelle que comme solvant succédané de l'alcool éthylique.

Frappé d'une part de l'extrême diffusion du groupe isopropyle dans les molécules des composés organiques du monde végétal, l'esprit constamment tourné d'autre part vers les problèmes industriels du fait des fonctions de chef de travaux de Chimie industrielle que j'exerçais alors à l'Université de Clermont, il m'a paru intéressant de trouver à l'alcool isopropylique des applications proprement chimiques, en l'employant à la synthèse de quelques-uns des nombreux produits dont j'ai rappelé plus haut la constitution.

Des travaux antérieurs sur le paracymène m'ont conduit tout d'abord à tenter l'édification de la série paracyménique à partir de l'alcool isopropylique.

Mais avant d'exposer les résultats de mes recherches, qu'il me soit permis de présenter à M. le Professeur Grignard le respectueux hommage de ma profonde reconnaissance, car ce Mémoire n'aurait pas vu le jour sans sa merveilleuse découverte des combinaisons organomagnésiennes mixtes et de leur application à des synthèses d'hydrocarbures, d'acides, d'alcools, etc. C'est s'honorer que de se déclarer le disciple d'un tel Maître.

Remplir certains devoirs de gratitude est une joie : c'en est une pour moi d'exprimer ici à M. le Professeur Chavastelon, Doyen de la Faculté des Sciences de Clermont, mes sentiments de vive reconnaissance pour les marques d'intérêt qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour la décisive influence qu'il a bien voulu exercer sur ma carrière universitaire.

Je remercie enfin MM. Straw et Moss, chefs de service à la « Standard Oil Co » qui, en mettant gracieusement à ma disposition tout l'alcool isopropylique dont j'avais besoin, m'ont permis de mener ce travail à bonne fin.

Je diviserai l'exposé de mes recherches en trois Chapitres :

Dans le premier, je présenterai trois nouvelles synthèses du paracymène à partir de l'alcool isopropylique.

Dans le second et dans le troisième, je décrirai la préparation, à partir du même alcool, de deux combinaisons organomagnésiennes mixtes nouvelles : le bromure de paraisopropylphénylmagnésium et le chlorure de cumylmagnésium, agents de mon édification de la série paracyménique, par leur utilisation : 1^o à des synthèses d'hydrocarbures, de phénol ou d'alcools, d'acides et d'aldéhydes par condensation avec des réactifs dont le mode d'action sur les magnésiens était connu ; 2^o à des synthèses de sulfinones et de dérivés allylés par l'emploi nouveau de deux réactifs : le sulfite dibutylique et le dichloro-1.3-propène que ces travaux sur le cymène m'ont naturellement amené à utiliser.

Enfin, dans la conclusion, je passerai rapidement en revue les faits acquis.

CHAPITRE I.

SYNTHÈSES NOUVELLES DU PARACYMÈNE.

I. — Historique.

Dumas et Péligot obtinrent pour la première fois du cymène, en 1839, en chauffant un mélange de camphre et d'anhydride phosphorique, procédé qui est resté un des meilleurs modes d'obtention de cet hydrocarbure. Toutefois, le nom de *cymène* est dû à Gerhardt et Cahours, qui baptisèrent ainsi, en 1841, un hydrocarbure trouvé par eux dans l'huile essentielle de *cuminum cyminum*, hydrocarbure qu'ils purent identifier peu après avec celui de Dumas et Péligot.

On isola du cymène, à partir de l'année 1856, d'une foule d'huiles essentielles, et l'on réussit à en préparer en traitant par divers réactifs les substances naturelles les plus diverses, telles que les terpènes, le carvacrol, le thymol, etc. On se rendit compte ainsi peu à peu du haut intérêt théorique que présentait l'établissement de la formule de constitution du cymène, substance mère de la classe la plus riche peut-être en composés naturels que l'on connaisse : celle des terpènes.

La synthèse du *p*-méthylpropylbenzène exécutée par Fittig ⁽¹⁾, en 1868, en appliquant au *p*-bromotoluène et au bromure de propyle sa méthode générale de synthèse des carbures benzéniques publiée en 1864, fut d'une très grande importance pour la question de la constitution du cymène. Le carbure synthétique possédait les propriétés déjà connues du cymène naturel. Malgré cela, Fittig ne se crut pas autorisé à affirmer l'identité des deux hydrocarbures, cette question ne pouvant être tranchée d'après lui que lorsque la constitution du cumène serait établie, car « si ce dernier était, comme il le pensait, de l'isopropylbenzène, son étroite parenté avec le cymène ferait de ce dernier le *p*-méthylisopropylbenzène ».

Quelques années après, Fittica ⁽²⁾ montra que les cymènes du

⁽¹⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, t. 149, 1868, p. 334.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. 172, 1874, p. 303.

camphre, de l'essence de *Ptychotis* et du thymol étaient identiques. Il répéta la synthèse du *p*-méthylpropylbenzène de Fittig, confirma en tous points les observations de ce savant, en ajouta quelques autres et conclut de ses recherches à l'identité du cymène naturel et du *p*-méthylpropylbenzène.

Fittig ⁽¹⁾ fit alors remarquer que si les essais de Fittig démontraient la présence du *p*-méthylpropylbenzène dans les cymènes d'origines différentes, celle du *p*-méthylisopropylbenzène ne s'en trouvait pas exclue. Mais des essais de Beilstein et Kupfer, de Fittig, de Wright, de Paterno, de Paterno et Pisati ayant montré (1873-1875) que les cymènes d'origines les plus diverses étaient identiques entre eux, on acquit de plus en plus la conviction que tous les cymènes préparés jusqu'alors étaient le même *p*-méthylpropylbenzène.

Cette opinion fut encore fortifiée par O. Jacobsen ⁽²⁾, qui répéta la synthèse de Fittig, compara minutieusement le carbure obtenu avec le cymène naturel et leur trouva exactement les mêmes propriétés. Il était possible toutefois, bien que peu vraisemblable, que les propriétés du *p*-méthylisopropylbenzène fussent assez voisines de celles du *p*-méthylpropylbenzène pour que la différence ait pu échapper. Tant que le *p*-méthylisopropylbenzène demeurait inconnu, il subsistait donc une lacune dans la démonstration.

O. Jacobsen ⁽³⁾ la combla en préparant ce carbure à partir du *p*-bromocumène, de l'iodure de méthyle et du sodium.

D'après lui, le *p*-méthylisopropylbenzène pur bout à 171°-172°; le monosulfonate de baryum cristallise avec une molécule d'eau en fines aiguilles presque microscopiques et la sulfonamide fond à 97°-98°. Cet hydrocarbure est donc complètement différent du cymène naturel, qui bout à 175°-176°, donne un monosulfonate de baryum se présentant sous la forme de beaux feuillets brillants retenant trois molécules d'eau de cristallisation, et une sulfonamide fondant à 115°-116°.

Ces données furent entièrement confirmées par R. Meyer et R. Boner ⁽⁴⁾ qui reprirent les expériences de O. Jacobsen. Ces

⁽¹⁾ *D. Ch. G.*, t. 7, 1874, p. 651.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, t. 11, 1878, p. 2049.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. 12, 1879, p. 429.

⁽⁴⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, t. 220, p. 25.

recherches mirent fin à toute incertitude sur la constitution du cymène.

Mais en tenant pour acquise la nature propylique du groupe $C^3 H^7$ du cymène, l'interprétation de plusieurs observations faites dans la série cyménique offrait de grandes difficultés.

C'est ainsi, par exemple, que Fittig (*loc. cit.*) avait attiré l'attention sur l'étroite parenté du cymène et du cumène; que Kraut avait préparé du cymène en faisant bouillir de l'alcool cuminique avec de la poudre de zinc, essai répété et confirmé par O. Jacobsen; que Nencki et Ziegler et, plus tard aussi, O. Jacobsen et von Geritchen, avaient découvert que le cymène se transformait en acide cuminique en traversant l'organisme; que Paterno et Spica avaient obtenu du cymène en réduisant le chlorure de cumyle (de l'alcool cuminique) par le zinc et l'acide chlorhydrique; faits qui établissaient la filiation du cymène et de l'alcool, de l'aldéhyde et de l'acide cuminiques.

Or, ces combinaisons de la série cuminique s'étaient révélées comme des dérivés isopropyliques ⁽¹⁾.

R. Meyer admit que le groupe propyle s'isomérisait en groupe isopropyle quand un dérivé du cymène se transformait en un dérivé du cumène, et réciproquement.

La question se trouvait à ce point, lorsqu'à la suite de sa synthèse du thymol à partir de l'aldéhyde cuminique ⁽²⁾. O. Widman entreprit un travail d'ensemble sur la série paracyménique. Il découvrit ainsi des faits ⁽³⁾ tellement inexplicables par l'hypothèse précédente de R. Meyer, qu'il se vit contraint à réviser les expériences de base sur la constitution du groupe $C^3 H^7$ dans le cymène.

O. Widman ⁽⁴⁾ prépara d'abord du *p*-méthylpropylbenzène en suivant exactement les indications de Fittig et lui reconnut des propriétés physiques et chimiques nettement différentes de celles du cymène. Il en conclut que le cymène ne possède pas de groupe

⁽¹⁾ JACOBSEN, *D. ch. G.*, t. 8, 1875, p. 1260. — GUSTAVSON, *Ibid.*, t. 11, 1878, p. 1251. — LIEBMANN, *Ibid.*, t. 13, 1880, p. 46. — R. MEYER, *Ibid.*, t. 15, 1882, p. 496, 698, 1903.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, t. 15, 1882, p. 166.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. 19, 1886, p. 251; t. 21, 1888, p. 2224; t. 22, 1889, p. 2273; t. 23, 1890, p. 3080.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. 24, 1891, p. 439.

propyle normal. Quelle structure convenait-il alors de lui attribuer ? D'après les observations concordantes de O. Jacobsen, R. Meyer et R. Boner (*loc. cit.*), le cymène différant également du *p*-méthylisopropylbenzène synthétique ne contiendrait donc pas non plus de groupe isopropyle !

Pour trancher la question, O. Widman se trouva amené à contrôler aussi les résultats de ces savants. Il obtint en condensant le *p*-bromocumène avec l'iodure de méthyle et le sodium, un hydrocarbure possédant les propriétés caractéristiques du cymène.

Il en résultait que les données antérieures étaient fausses et que le mystère qui avait entouré jusque-là la série paracyménique disparaissait. Lorsque l'on constate, comme je viens très brièvement de le montrer, à quel point ces résultats erronés ont embrouillé pendant plus de vingt ans toute la chimie du cymène, on est en droit de s'étonner, avec O. Widman, que de telles erreurs aient pu être commises au début, mais plus encore que les chercheurs suivants les aient pu confirmer, alors surtout que ces recherches n'offrent pas de difficultés particulières, et sont même à compter parmi les travaux chimiques les plus faciles.

Depuis l'important travail de O. Widman, le cymène est resté pour tous le *p*-méthylisopropylbenzène.

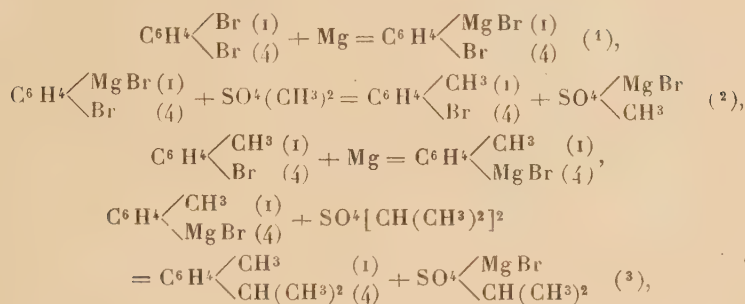
Si l'on se reporte au mémoire de O. Widman, on s'aperçoit que sa démonstration décisive est basée sur l'étude de quelques-unes des propriétés de 1^g, 5 seulement de carbure bouillant à 173°-176°. Cette mémorable synthèse ne constitue donc, comme je le disais dans l'Introduction, qu'un simple mode de formation (rendement 5 pour 100).

J'ai cherché à voir si les méthodes magnésiennes de préparation d'hydrocarbures ne donneraient pas ici de meilleurs résultats que celle de Fittig, en mettant d'une part à l'abri de toute critique la démonstration de la constitution isopropylique du groupe C³ H⁷ du cymène et en conduisant d'autre part à de véritables préparations synthétiques du carbure, qui ont fait défaut jusqu'à ce jour.

J'ai atteint le but de trois façons :

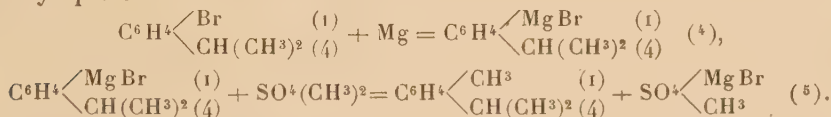
1° En remplaçant successivement dans le *p*-dibromobenzène l'un des atomes de brome par un reste méthyle, au moyen du sulfate diméthylique, et l'autre par un reste isopropyle au moyen du sulfate

diisopropylique, conformément aux équations :

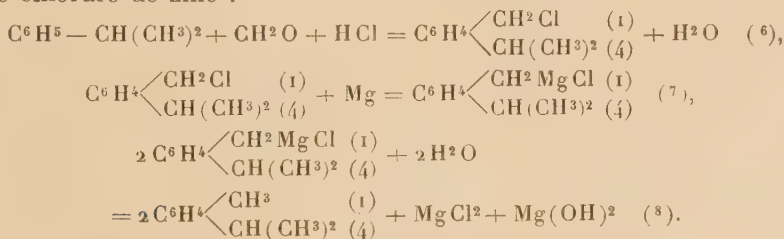


2° En passant du cumène, préparé par condensation du benzène avec le bromure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium anhydre, au cymène :

a. Par l'intermédiaire du *p*-bromocumène, en y remplaçant l'atome de brome par un reste méthyle au moyen du sulfate diméthylique :



b. Par l'intermédiaire du chlorure de cumyle, obtenu par condensation du cumène avec l'acide chlorhydrique et le formol, en présence de chlorure de zinc :



(1) BODROUX, *Comptes rendus*, t. 136, 1903, p. 1138.

(2) WERNER et ZILKENS, *D. ch. G.*, t. 36, 1903, p. 2116. — HOUBEN, *Ibid.*, p. 3083.

(3) L. BERT, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 840.

(4) L. BERT, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 452.

(5) WERNER et ZILKENS, HOUBEN, *loc. cit.*

(6) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 33, 1923, p. 317.

(7) L. BERT, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 195.

(8) V. GRIGNARD, *Thèse de Lyon*, 1901, p. 11.

II. — Synthèse du cymène au moyen du sulfate diisopropylique.

SULFATE DIISOPROPYLIQUE : $\text{SO}_4[\text{CH}(\text{CH}_3)^2]^2$. — Ce composé n'avait jamais été employé à des synthèses, sans doute à cause des difficultés de sa préparation. Berthelot ⁽¹⁾ l'a décrit pour la première fois comme une huile plus dense que l'eau, très peu stable. Il l'avait obtenu en très petite quantité (moins de 1^g), en faisant absorber du propylène par de l'acide sulfurique pur. En traitant vers — 10°, 31^g (3^{mol}, 5) d'isopropylate de sodium sec, mis en suspension dans de l'éther anhydre, par 15^g de chlorure de sulfuryle, F. Bushong ⁽²⁾ obtint 4^g, 6 (22,5 pour 100 du rendement théorique) de sulfate diisopropylique brut :



C'est, d'après Bushong, un liquide très instable, se décomposant rapidement à la température ordinaire, qui fournit par distillation dans le vide une petite fraction passant à 106° environ sous 18^{mm}, fournissant à l'analyse les chiffres suivants :

S pour 100..... Théorie = 17,6 Trouvé = 15,73

Après avoir vainement tenté de préparer du sulfate diisopropylique par action de l'oléum et de la monochlorhydrine sulfurique sur l'alcool isopropylique, dans les conditions usitées pour la préparation du sulfate diméthylique, j'ai repris les essais de Bushong, en modifiant le mode opératoire. Au lieu de préparer comme lui l'isopropylate de sodium en dissolvant du sodium dans un excès d'alcool anhydre, évaporant à sec et séchant vers 180° dans un courant d'hydrogène sec, j'ai utilisé le très pratique procédé de préparation des alcoolates de Brühl :

On fond 23^g (1^{at}) de sodium bien décapé dans 250^{cm}³ de xylène sec, puis on le divise en très petits globules par agitation violente

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 4, 1895, p. 104-105.

(2) *Am. Chem. J.*, t. 30, 1903, p. 212.

dans le xylène presque bouillant. On décante le xylène après refroidissement, on lave trois fois le sodium à l'éther anhydre, puis on le transvase rapidement, au moyen de 500^{cm}³ d'éther anhydre dans un ballon Pyrex de 1^l à trois tubulures reliées à un agitateur mécanique, à un tube à brome et à un bon réfrigérant ascendant. On ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 60^g (1^{mol}) d'alcool isopropylique anhydre, puis quand tout l'alcool a été introduit, on porte à l'ébullition. Au bout de 3 à 4 heures, l'isopropylate de sodium est préparé et forme avec l'éther une suspension crémeuse. On refroidit alors vers —10° dans un mélange glace-sel et l'on ajoute goutte à goutte, 67^g, 5 (0^{mol}, 5) de chlorure de sulfuryle (1).

Chaque goutte produit un sifflement en arrivant au contact de l'isopropylate de sodium. L'opération est terminée dès que le chlorure de sulfuryle a été ajouté en totalité. On se trouve alors en présence d'une masse infiltrable. Le mieux est de traiter par l'eau, qui dissout le chlorure de sodium qui a pris naissance dans la double décomposition, et la quantité importante de sulfite de sodium (50 pour 100) et de sulfate mixte de sodium et d'isopropyle (20 pour 100) qui proviennent d'actions secondaires. On décante la couche éthérée, on la lave avec de l'eau pure, on sèche sur du sulfate de sodium anhydre, on distille l'éther au bain-marie, et l'on termine par quelques minutes de chauffage dans le vide, vers 60°. Il reste dans le ballon un résidu brunâtre, pesant 23^g environ, constitué par du sulfate diisopropylique brut. Le rendement est donc de 25 pour 100.

En distillant aussitôt dans le vide, on obtient une portion passant à 100°-102° sous 14^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,1715
SO ⁴ Ba	0,2160

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour SO ⁴ (C ³ H) ² .
S.....	17,3	17,6

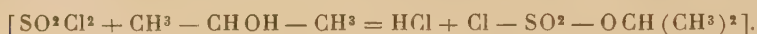
Mon produit est, comme on le voit, notablement plus pur que celui de Bushong.

(1) Voir pour l'obtention économique de ce corps mon Mémoire du *Bulletin de la Société chimique*, 4^e série, t. 31, 1922, p. 1264.

J'ai constaté, comme Bushong et Berthelot, que le sulfate diisopropylique est une substance éminemment altérable, qu'il convient d'employer de suite, le jour même où on l'a préparé.

Bushong (*loc. cit.*) ayant élevé le rendement en sulfate diéthylique de 29,5 à 37,2 pour 100 en traitant de l'éthylate de sodium par du chlorosulfonate d'éthyle au lieu du chlorure de sulfuryle, j'ai essayé de faire de même avec le chlorosulfonate d'isopropyle.

CHLOROSULFONATE D'ISOPROPYLE : $\text{Cl SO}^2 - \text{O CH (CH}^3)^2$. — Ce composé n'a pas encore été décrit. J'ai essayé de l'obtenir par le procédé de préparation des chlorosulfonates alcooliques de Behrend ⁽¹⁾



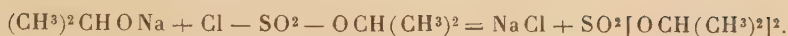
34^g (0^{mol}, 25) de chlorure de sulfuryle sont placés dans un ballon à distiller de 150^{cm}³, muni d'un tube à brome dont la pointe arrive au-dessous de la tubulure du ballon, et d'un tube de verre étiré en pointe capillaire, arrivant à quelques millimètres du fond du ballon. On amène par ce tube de l'air sec aspiré par une trompe; cet air, barbotant dans le liquide suffit à l'agiter parfaitement pour peu qu'on l'aspire rapidement.

On refroidit dans un mélange glace-sel et l'on ajoute goutte à goutte par le tube à brome 15^g (0^{mol}, 25) d'alcool isopropylique anhydre. Quand tout a été ajouté, on sort le ballon du mélange réfrigérant, et l'on continue à agiter pendant quinze minutes. Le liquide du ballon possède l'odeur suffocante du chlorosulfonate d'éthyle et est violemment lacrymogène comme lui. Il se décompose brutalement quand on essaie de le rectifier dans le vide, sous 15 à 20^{mm} ⁽²⁾. Les caractères organoleptiques que je viens de signaler et le dosage du chlore, qui fournit des chiffres un peu supérieurs à la théorie, conduisent à admettre la présence du chlorosulfonate d'isopropyle dans le liquide brut, non chauffé, résultant de l'action de l'alcool isopropylique sur le chlorure de sulfuryle. En ajoutant ce liquide, à la place du chlorure de sulfuryle et dans les mêmes conditions, à de l'isopropylate de sodium, le rendement en sulfate

⁽¹⁾ *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. 15, 1877, p. 28.

⁽²⁾ Un essai de préparation, par le même procédé, du chlorosulfonate de butyle normal, inconnu lui aussi, m'a donné le même résultat négatif.

diisopropylique brut monte à 36 pour 100 :



p-BROMOTOLUÈNE. — On prépare à la manière habituelle une molécule de bromure de *p*-bromophénylmagnésium, en solution étherée, puis on y ajoute, goutte à goutte, en agitant mécaniquement, une molécule de sulfate diméthylique pur.

La double décomposition est très vive au début, mais en fractionnant à la colonne Vigreux le résidu de la distillation au bain-marie de la couche étherée obtenue après traitement du magnésien par de l'eau acidulée, on recueille, à côté de bromobenzène, 25^g seulement d'une fraction 175°-190°, qui fournit après rectification 20^g de parabromotoluène pur, bouillant à 183°-184° (1) sous 730^{mm}. Le produit se prend par refroidissement en une masse de beaux cristaux blancs, fusibles à 28°. Le rendement est de 12 pour 100.

Analyse :

Matière.....	0,1546
Ag Br.....	0,1693

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁷ Br.
Br.....	46,6	46,78

Remarques au sujet des préparations du p-bromotoluène. — Le *p*-bromotoluène se prépare ordinairement par bromuration directe du toluène, en présence de fer. Le rendement ne dépasse guère 20 pour 100, la majeure partie du carbure passant à l'état d'*o*-bromotoluène.

Le *p*-bromotoluène est resté de ce fait un réactif coûteux. La synthèse précédente à partir du *p*-dibromobenzène, produit d'obtention aisée et qu'on récupère d'ailleurs toujours dans la préparation du bromobenzène, fournit malheureusement un rendement trop peu élevé pour constituer autre chose qu'un intéressant mode de formation. J'ai cherché à préparer le *p*-bromotoluène de deux manières différentes, non encore signalées, à ma connaissance :

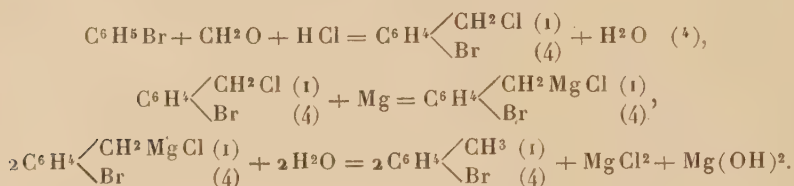
1° A partir de la *p*-toluidine, par la méthode de Sandmeyer.

(1) J'ai effectué, pour tous les points d'ébullition indiqués dans ce Mémoire, la correction due à la colonne émergente.

En préparant le bromure cuivreux suivant les indications de Sandmeyer ⁽¹⁾ ou celles de Nœlting ⁽²⁾, on obtient le même rendement de 30 pour 100 en *p*-bromotoluène.

Gattermann signale que, par son procédé à la poudre de cuivre, il a obtenu « avec un bon rendement les bromotoluènes à partir des toluidines correspondantes », mais sans préciser ce rendement ⁽³⁾. Je l'ai trouvé un peu inférieur à celui du procédé de Sandmeyer, égal à 27 pour 100 en moyenne, mais j'ai donné, malgré cela, la préférence au procédé de Gattermann, car il fournit de suite un produit pur, bien blanc, alors qu'il faut des traitements à la soude caustique, suivis de distillation répétés, pour priver de sa teinte jaune le *p*-bromotoluène par la méthode de Sandmeyer.

2° A partir du bromobenzène, par la suite de réactions :



J'ai malheureusement été arrêté dès la première réaction, par son très faible rendement en dérivé chlorométhylénique.

En définitive, le procédé classique de préparation du *p*-bromotoluène reste encore le meilleur.

Condensation du sulfate diisopropylique avec le bromure de *p*-méthylbenzène.

Au magnésien préparé à partir de 32^g de *p*-bromotoluène pur et 4^g, 4 de magnésium en tournure, on ajoute peu à peu 34^g de sulfate diisopropylique préparé au moment de l'emploi. Il se produit une réaction peu vive. Le liquide devient orangé et il apparaît un précipité couleur crème. On chauffe pendant quelque temps au bain-marie, puis on traite à la manière habituelle. On isole par distillation

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. 17, 1884, p. 2652.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. 34, 1901, p. 2253.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. 23, 1890, p. 1222.

⁽⁴⁾ G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 33, 1923, p. 313.

une fraction 160°-180° qu'on rectifie sur du sodium jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant. On recueille en définitive ce qui passe de 173° à 175° sous 720^{mm}. Le rendement est de 2^g, 5, soit 10 pour 100 de la théorie, double de celui obtenu par O. Widman (*loc. cit.*).

La fraction 173°-175° précédente constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur caractéristique de *p*-cymène. La masse recueillie étant trop faible pour se prêter à la détermination de constantes auxquelles on puisse accorder confiance, j'ai procédé à son identification par transformation en sulfocyménate de baryum, puis en sulfonamide.

SULFOCYMÉNATE DE BARYUM. — Le cymène présumé est traité par 3 à 4 parties d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe au bain-marie, en agitant fréquemment, jusqu'à dissolution complète. On verse dans de l'eau, on neutralise partiellement avec de la baryte, puis totalement avec du carbonate de baryum, on filtre et l'on concentre le filtrat au bain-marie. On obtient après refroidissement une abondante cristallisation en larges feuillets brillants.

On recristallise dans de l'eau. Les cristaux sont absolument semblables d'aspect à ceux que l'on obtient avec le cymène du camphre ou avec le cymène naturel de « spruce turpentine » dont je parlerai plus loin.

Ils donnent à l'analyse :

1° Pour H² O :

Matière.....	0,8235
Perte à 100°.....	0,0716

2° Pour Ba :

Matière.....	0,7519
SO ⁴ Ba.....	0,3159

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour (C ¹⁰ H ¹² SO ³) ² Ba, 3H ² O.
H ² O.....	8,69	8,75
Ba.....	22,56	22,20

SULFONAMIDE. — On transforme une partie du sel de baryum

précédent en sel de sodium, au moyen du carbonate de sodium, on fait cristalliser dans l'alcool, puis on sèche à 130°. On passe du sel de sodium au cymènesulfochlorure par action du pentachlorure de phosphore, on verse dans l'eau froide le produit de la réaction, on reprend par l'éther, puis on ajoute un excès d'ammoniaque à l'huile incolore ainsi isolée. L'opération est terminée quand l'odeur du cymènesulfochlorure a disparu. On fait cristalliser dans l'eau jusqu'à point de fusion constant. Cristaux incolores, fusibles à 115°-116°.

L'odeur et le point d'ébullition du carbure synthétique, la forme cristalline et l'analyse du sel de baryum de l'acide monosulfonique qu'on en dérive, le point de fusion enfin de la sulfonamide correspondante prouvent que l'on a bien affaire à du paracymène.

Essais de synthèse au moyen d'autres éthers isopropyliques.

L'obtention plus aisée (rendement 62 pour 100) et la stabilité plus grande du sulfate mixte d'éthyle et d'isopropyle (1), m'ont conduit à étudier l'action des sulfates dialcooliques mixtes sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes (2).

J'ai montré que dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur les sulfovinates de méthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle et d'isoamyle, seul le résidu alcoolique le moins carboné participait à la double décomposition et se soudait au radical organique du magnésien. J'ai dû renoncer ainsi à l'espoir d'utiliser le sulfovinat d'isopropyle comme agent d'introduction du groupe isopropyle.

La poursuite du même but m'a fait étudier la condensation avec les magnésiens de classes de composés dont le mode d'action n'était pas encore connu : savoir, les chlorosulfonates alcooliques, les sulfites alcooliques, les phosphites et les phosphates alcooliques ou phénoliques.

L'action des chlorosulfonates constitue un nouveau mode de formation des acides sulfiniques (3); celle des sulfites alcooliques un nouveau procédé de préparation des sulfinones et par elles des sulfones (4); enfin, les phosphites et les phosphates phénoliques, les seuls que j'ai employés jusqu'ici, se sont montrés inertes.

(1) BUSHONG, *loc. cit.*

(2) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1182.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 35, 1924, p. 678.

(4) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1826.

J'ai essayé enfin, mais sans succès, de faire réagir le bromure d'isopropylmagnésium sur le *p*-bromotoluène, au sein du toluène bouillant, d'après la méthode de Houben ⁽¹⁾.

En définitive, je n'ai pas pu trouver jusqu'ici un agent d'isopropylation comparable comme activité, maniabilité et prix aux bons réactifs de méthylation et d'éthylation que constituent les sulfates de méthyle et d'éthyle. Si je n'ai pu réussir à faire sortir le sulfate diisopropylique du rang des curiosités de laboratoire, l'originalité de son mode d'action n'en réside pas moins dans le fait que la méthode de Fittig s'était avérée impuissante à remplacer le brome du *p*-bromotoluène par le groupe C^3H^7 de l'iodure d'isopropyle, substitution qu'il est seul à avoir réalisée à ce jour.

III. — Passage du cumène au paracymène.

1° CUMÈNE A PARTIR DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE. — Silva ⁽²⁾ n'obtint que d'assez faibles rendements dans sa première synthèse du cumène à partir de l'alcool isopropylique, par la méthode de Friedel et Crafts.

O. Widman ⁽³⁾ améliora notablement le rendement, grâce à la technique de L. Sempotowski ⁽⁴⁾, et réussit à le porter à 41 pour 100. Dans deux Mémoires d'un haut intérêt pratique, Radziewanowski ⁽⁵⁾, fixa les conditions optima pour l'obtention de rendements élevés dans la préparation de carbures benzéniques par la méthode de Friedel et Crafts. Il porta notamment à 66 pour 100 le rendement de la préparation du cumène à partir du benzène et du bromure d'isopropyle. Toutefois, son procédé, qui consiste à saturer d'acide chlorhydrique gazeux du benzène sec recouvrant des copeaux d'aluminium, et à y ajouter peu à peu le bromure d'isopropyle après attaque des copeaux et à abandonner 48 heures à froid, ne saurait convenir, en raison de sa longueur et de son inconvénient pour la préparation de quantités importantes de cumène. Le mérite de Radziewanowski est d'avoir montré : 1° que l'emploi d'un grand excès de solvant

⁽¹⁾ *Ibid.*, t. 176, 1923, p. 840.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. 43, 1885, p. 317.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, t. 24, 1891, p. 439.

⁽⁴⁾ *D. ch. G.*, t. 22, 1889, p. 2662.

⁽⁵⁾ *D. ch. G.*, t. 27, 1894, p. 3235, et t. 28, 1895, p. 1135.

diminue fortement la proportion de polyalcoylbenzènes; 2° que le chlorure d'aluminium est capable, en solution benzénique, de ramener ces polyalcoylbenzènes à l'état de monoalcoylbenzène, par une action destructive inverse de la réaction synthétique.

Ces observations ont été pleinement confirmées par M. E. Bædtker (1), qui a fait connaître une excellente préparation du cumène à partir du chlorure de propyle et du benzène, dont le seul inconvénient est aujourd'hui d'ordre économique. L'alcool propylique se raréfie en effet de plus en plus. On le retire, comme on sait, des résidus de rectification de l'alcool (huiles de fusel).

Or, l'alcool est de plus en plus réservé aux usages industriels, au détriment de la consommation de bouche. Il suit de là qu'on le rectifie de moins en moins et que la production française de fusels, qui ne dépasse pas 10 tonnes par an, tend à diminuer encore, si bien que l'alcool propylique est aujourd'hui plus cher que son isomère qui a devant lui un bel avenir industriel.

Mettant à profit les remarques de Radziewanowski et de M. E. Bædtker, j'ai élaboré une préparation du cumène à partir de l'alcool isopropylique et du benzène, qui rend ce carbure tout à fait accessible. On condense simplement le benzène avec le bromure d'isopropyle, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, dans les conditions de plus haut rendement suivantes :

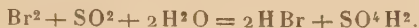
a. Bromure d'isopropyle. — On a préparé cet éther en chauffant en tube scellé de l'alcool isopropylique saturé d'acide bromhydrique gazeux jusqu'au jour où Fournier (2) eut montré que l'opération était plus aisée et le rendement aussi bon en vase ouvert. Fournier préparait son acide bromhydrique gazeux par action du brome sur le toluène en présence de 2 pour 100 de fer, ce qui ne laissait pas d'être coûteux, car les bromotoluènes sont d'emploi fort restreint. Norris (3) simplifia encore la préparation en montrant qu'il suffisait de distiller un mélange d'acide bromhydrique à 48 pour 100 ($E_{b,60} = 126^{\circ}$) et d'alcool pour avoir le bromure avec un rendement allant jusqu'à 89 pour 100. Ce procédé est devenu tout à fait pratique depuis

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, 1901, p. 844.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 35, 1906, p. 621

(3) *Am. chem. J.*, t. 38, 1907, p. 627.

que Kamm et Marvel (1) ont mis au point un procédé de préparation de l'acide bromhydrique aqueux qui transforme tout le brome mis en œuvre en acide et non plus seulement la moitié comme dans le procédé de Fournier :



200^g d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) sont ajoutés d'un coup à 2000^g d'acide bromhydrique à 48 pour 100. On distille lentement, en recueillant le bromure sous une couche d'eau. On décante quand il ne passe plus de bromure, on lave à l'eau, on sèche et l'on rectifie. Rendement en bromure : 300^g, soit 81 pour 100.

Il suffit de concentrer le contenu du ballon par distillation jusqu'à ce que le mélange de vapeurs d'eau et d'acide passe à point constant ($\text{Éb}_{760} = 126^\circ$).

L'acide restant dans le ballon est immédiatement utilisable pour une nouvelle préparation de bromure.

b. Récupération du brome. — On a soin de recueillir l'acide dilué qui passe au-dessous de 126° sous 760^{mm}. On en récupère économiquement le brome en le déplaçant par le chlore emprunté à une bombe à chlore liquide, procédé imité de l'industrie, que je n'ai rencontré dans aucun manuel de travaux pratiques. On opère par exemple dans un ballon de deux litres relié à un réfrigérant descendant en relation lui-même avec un collecteur de brome et un absorbeur de sûreté à lessive de soude diluée. On amène le chlore au fond du ballon, et l'on chauffe simultanément. Le brome distille avec un peu d'eau. Le terme du déplacement du brome par le chlore est marqué très nettement par l'observation du tube intérieur du réfrigérant dans lequel les gouttes rouges de brome virent au jaunâtre en quelques secondes, en même temps que le chlore tend à se dégager dans l'absorbeur.

La perte en brome dans la préparation du bromure d'isopropyle n'excède pas 5 pour 100, avec ce mode de récupération.

c. Cumène. — 20^g de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé, placés dans un ballon de deux litres, sont recouverts de 700^g de

(1) *Am. chem. Soc.*, t. 42, 1920, p. 299.

benzène sec déthiophéné. Le ballon est surmonté d'un bouchon percé de deux trous traversés l'un par un tube à brome, l'autre par un tube coudé relié à un réfrigérant ascendant relié lui-même à un absorbeur de sûreté à eau, destiné à absorber les vapeurs d'acides chlorhydrique et bromhydrique. On porte et l'on maintient le contenu du ballon à 80°, par chauffage au bain-marie, et l'on ajoute goutte à goutte, par le tube à brome, un mélange de 160^g de bromure d'isopropyle et de 300^g de benzène. Il se produit un dégagement régulier d'acide bromhydrique. Quand tout a été ajouté, on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus (30 minutes environ). Le contenu du ballon s'est alors partagé en deux couches, l'une, inférieure, peu abondante, de couleur rouge brun très foncé, l'autre de couleur orangée. On traite, après refroidissement, par 250^{cm³} d'eau et l'on agite vigoureusement. La couche benzénique prend alors d'ordinaire une teinte ambrée, avec fluorescence bleuâtre ou verdâtre. On décante, sèche sur du chlorure de calcium fondu et fractionne avec une colonne Vigreux de 50^{cm}.

On obtient ainsi 108^g de cumène pur bouillant à 152°-153° (corrigé) et 31^g environ de résidu, constitué par des polyisopropylbenzènes, qui, traités par la réaction inverse de celle de Friedel et Crafts régénèrent 10^g de cumène pur. Le rendement est donc en définitive de 118^g, soit 75 pour 100.

Le carbure présente les constantes suivantes :

$$d_4^{20} = 0,863, \quad n_D^{20} = 1,492 \quad (1), \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 40,36.$$

Calculé pour C⁹ H¹² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 40,16 \quad (2).$$

d. Récupération du brome. — Le contenu des absorbeurs à eau est fractionné. Ce qui passe au-dessous de 126° sous 760^{mm} est joint aux 250^{cm³} d'eau de lavage du benzène-cumène de la préparation et traité par le chlore, comme il a été dit plus haut. Ce qui reste dans le ballon à distiller quand le thermomètre plongé dans la vapeur

(1) Les indices de réfraction donnés dans ce Mémoire ont été déterminés au réfractomètre Féry, petit modèle.

(2) Les réfractions moléculaires ont été calculées avec les incréments d'Eisenlohr.

marque 126° sous 760^{mm} est de l'acide bromhydrique à 48 pour 100, directement utilisable à la fabrication du bromure d'isopropyle.

On récupère en moyenne :

63 pour 100 du brome du bromure d'isopropyle mis en œuvre, sous la forme d'acide bromhydrique à 48 pour 100, et 25 à 30 pour 100 sous la forme métalloïdique.

Ce brome ne renferme que des traces de chlore et convient parfaitement à l'obtention d'acide à 48 pour 100, car la petite quantité d'acide chlorhydrique qui prend naissance par action de SO² en milieu aqueux se sépare très facilement, par fractionnement, de l'acide bromhydrique.

En définitive : 1° la préparation du cumène avec le bromure d'isopropyle comporte une perte en brome qui n'excède pas 10 pour 100; 2° 1 kg d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) fournit 1106^g de cumène.

2° PARACYMÈNE A PARTIR DU *p*-BROMOCUMÈNE. — *a. p-bromocumène.* — La préparation du *p*-bromocumène s'effectue très facilement, en suivant exactement les prescriptions de O. Jacobsen ⁽¹⁾ :

A 80^g de cumène additionné de 8^g d'iode, on ajoute goutte à goutte, très lentement, en refroidissant, 107^g de brome. On lave à la soude, on entraîne à la vapeur, on sèche sur du chlorure de calcium fondu, et l'on rectifie, de préférence sous pression réduite.

Le rendement est de 110^g = 83 pour 100.

On a soin de récupérer l'acide bromhydrique qui se dégage et l'iode qui sert de catalyseur, au moyen du chlore, comme je l'ai expliqué longuement ci-dessus.

Le *p*-bromocumène présente les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Éb}_{28} &= 111^{\circ}, & \text{Éb}_{729} &= 216^{\circ}-217^{\circ}; \\ d_4^{21} &= 1,289, & n_D^{21} &= 1,539, & \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d} &= 48,39. \end{aligned}$$

calculé pour C⁹ H¹¹ Br avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 47,92.$$

O. Jacobsen donne

$$E = 217^{\circ}, \quad d_{15}^{15} = 1,3014.$$

(1) *D. ch. G.*, t. 12, 1879, p. 430.

b. Condensation du sulfate diméthylque avec le magnésien du p-bromocumène. — A la solution éthérée d'une demi-molécule de bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium, préparée comme il est dit au Chapitre II, on ajoute goutte à goutte, en refroidissant et en agitant mécaniquement, une demi-molécule de sulfate diméthylque. La réaction est très violente au début, puis diminue d'intensité et cesse en apparence quand la moitié environ du sulfate a été ajoutée. Il se produit un épais magma jaune, puis blanchâtre, à la fin la masse devient plus fluide. On chauffe pendant une heure pour parfaire la double décomposition, puis on traite comme à l'ordinaire. On isole une couche éthérée jaune d'or, possédant une légère fluorescence verte. On distille l'éther et l'on fractionne le résidu à la colonne Vigreux. On rectifie la portion 170°-180° sur du sodium, jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant (dix tours de rectification ont été nécessaires).

On obtient finalement 6^g d'un liquide incolore, mobile, d'odeur de paracymène nette, bouillant à 175°-176° sous 735^{mm}. Le rendement est de 12 pour 100.

Analyse :

Matière.....	0,2148
CO ²	0,7041
H ² O.....	0,2068

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ .
C.....	89,40	89,55
H.....	10,7	10,45

On a, en outre,

$$d_4^{16} = 0,862, \quad n_D^{16} = 1,496, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 45,40.$$

Calculé pour C¹⁰ H¹⁴ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 44,78.$$

J'ai préparé en outre le sulfocyménate de baryum et la sulfonamide correspondante. Ces deux substances sont tout à fait semblables d'aspect avec celles qu'on obtient avec le cymène naturel. Les sulfonamides fondent toutes deux à 115°-116°.

En résumé, cette seconde synthèse du paracymène, intéressante en théorie comme preuve de la nature isopropylique du groupe $C^3 H^7$ du *p*-cymène, est sans valeur pratique en raison de son trop faible rendement. Il en est autrement de la synthèse suivante :

3^o PARACYMÈNE A PARTIR DU CHLORURE DE CUMYLE. — *a. Chlorure de cumyle.* — Je ne décrirai ici que le précieux procédé de préparation de M. G. Blanc ⁽¹⁾, sommairement indiqué par son auteur :

On place dans un ballon d'un litre, 30^g de trioxyméthylène, 40^g de chlorure de zinc fondu et pulvérisé et 250^g de cumène. On envoie dans le ballon un très rapide courant de gaz chlorhydrique sec et l'on agite violemment en imprimant au ballon un mouvement vertical alternatif de fréquence 2. La condensation ne tarde pas à s'amorcer, et la température du ballon s'élève peu à peu au point qu'il devient difficile de le tenir à la main. On refroidit par affusion d'eau froide sur la panse. L'opération dure 30 minutes pour les quantités indiquées. Par le repos, le produit se sépare en deux couches; la couche supérieure est décantée, lavée à l'eau, puis à deux ou trois reprises avec de la soude étendue ⁽²⁾, enfin avec de l'eau. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre et l'on fractionne dans le vide. On recueille tout d'abord du cumène, puis de 105° à 115° sous 15^{mm} une fraction qui contient le chlorure de cumyle. Rectifié, le produit passe à 110° sous 15^{mm}, à 121° sous 24^{mm}, à 123° sous 26^{mm}. Sous la pression normale, le chlorure de cumyle bout vers 228°, mais en se décomposant partiellement, de sorte qu'il faut toujours rectifier sous pression réduite.

Le chlorure de cumyle se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur nettement plus agréable que celle du chlorure de benzyle. Il est moins lacrymogène que ce dernier, mais je signale qu'il faut éviter soigneusement de s'en répandre sur les mains, car porté par exemple au contact des paupières, même à l'état de traces, il détermine une douloureuse inflammation avec pleurs ne tarissant pas d'une heure environ.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. 33, 1923, p. 317.

⁽²⁾ Il est indispensable d'éliminer tout le zinc par des lavages alcalins, sans quoi le chlorure de cumyle, très sensible à l'action de sels tels que $Zn Cl^2$, $Ca Cl^2$, se décompose presque totalement à la rectification.

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_4^{24,5} = 1,020, \quad n_D^{24,5} = 1,523, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 50,51.$$

Calculé pour $C^{10} H^{13} Cl$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 50,74.$$

Le rendement de la préparation est de 75 pour 100 environ. Le secret de sa réussite réside dans la qualité du chlorure de zinc fondu employé et dans l'agitation. Les agitateurs mécaniques internes usuels, à palettes ou de Witt, agitent insuffisamment ici, de sorte que si l'on ne possède pas de secoueuse à marche rapide, il faut se résigner à agiter manuellement, à la cadence indiquée, sans quoi le rendement en chlorure de cumyle s'abaisse extraordinairement.

b. Paracymène à partir du chlorure de cumyle. — On prépare une molécule de chlorure de cumylmagnésium, en suspension dans l'éther anhydre, comme il est indiqué au Chapitre III; puis on décompose avec précaution par de l'eau acidulée. On décante la couche éthérée, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau pure, on sèche sur du chlorure de calcium fondu, on distille l'éther au bain-marie, puis on fractionne le résidu à la colonne Vigreux, sur du sodium.

On recueille 100^g environ d'un liquide incolore, mobile, à odeur caractéristique de cymène, bouillant à 175°-176° sous 736^{mm}.

Il reste dans le ballon à distiller, après élimination du cymène, une huile jaune verdâtre qui se prend par refroidissement en une masse cristalline jaunâtre sillonnée de veines argentées. C'est du dicumyle.

Analyse du cymène présumé :

Matière.....	0,2013
CO ²	0,6591
H ² O.....	0,1920

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10} H^{14}$.
C.....	89,3	89,55
H.....	10,6	16,45

On a, en outre,

$$d_4^{8,5} = 0,868, \quad n_D^{8,5} = 1,501, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 45,44.$$

Calculé pour $C^{10}H^{14}$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 44,78.$$

J'ai préparé de plus, pour achever l'identification, le sulfocyménate de baryum et la sulfonamide correspondante.

Ces deux composés sont en tout semblables à ceux que donne le cymène naturel dans les mêmes conditions.

Le rendement de la préparation synthétique que je viens de décrire atteint 74 pour 100 environ de la théorie, en d'autres termes 1^{kg} d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) permet de préparer 825^g environ de paracymène. C'est la première synthèse de ce carbure capable de lutter avantageusement comme prix de revient avec le procédé classique de déshydratation du camphre par l'anhydride phosphorique.

Il est fait mention dans la littérature d'un procédé de préparation du cymène, dû à Naudin ⁽¹⁾, séduisant au premier abord par le bon marché de la matière première et par le rendement élevé qu'il fournit, puisqu'il consiste à faire absorber, à la température de 25°, une molécule de chlore sec à une molécule de pinène pur, additionné de 4 pour 100 de trichlorure de phosphore. Le rendement atteindrait 75 pour 100. Je n'ai jamais obtenu que de très mauvais rendements par ce procédé. Naudin n'a identifié son carbure que par le point d'ébullition. L'étude de la chloruration du pinène m'a montré ⁽²⁾ que le soi-disant cymène de Naudin était en réalité un mélange fort complexe, assez riche notamment en hydrocamphène $C^{10}H^{18}$. Le procédé de Naudin ne doit donc pas être retenu comme mode de préparation pratique du paracymène. D'ailleurs, personne à ma connaissance n'en a fait usage depuis la date déjà éloignée où Naudin l'a fait connaître.

On récupère aujourd'hui, aux États-Unis, sous le nom de « spruce turpentine », dans les fabriques de pâtes de bois résineux au bisulfite d'importantes quantités de paracymène. Ce carbure brut est fort bon marché, mais il est si pénible d'en retirer du cymène pur que celui-ci revient au moins aussi cher que mon cymène synthétique, de constitution certaine et de qualité toujours semblable, au lieu

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 37, 1882, p. 111.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 33, 1923, p. 787 et pli cacheté sur l'action du chlorure de sulfuryle sur le pinène (*Ibid.*, 4^e série, t. 31, 1922, p. 1244).

qu'avec le cymène du camphre et le cymène américain on n'est jamais certain d'avoir un produit exempt d'isomères ou de terpènes.

IV. — Sur le paracymène pur.

K. v. Auwers ⁽¹⁾ a attiré dernièrement l'attention sur le fait que les propriétés physiques et notamment les indices de réfraction des carbures de la série benzénique dépendent assez souvent du mode de préparation de ces carbures.

Les écarts semblent particulièrement importants pour le paracymène, ainsi qu'il résulte de l'examen du tableau des constantes de huit échantillons de ce carbure dressé par Auwers, tableau que je reproduis plus loin.

Auwers conclut de ses recherches sur la question que le cymène chimiquement pur reste à préparer. Des trois synthèses nouvelles du paracymène que je viens de décrire, les deux dernières seulement sont à retenir pour la solution du problème posé par Auwers. La première en effet, qui met en œuvre le sulfate diisopropylique, a fourni trop peu de carbure pour que j'ai pu songer à en donner des constantes. La synthèse au moyen du *p*-bromocumène utilise un produit pur, puisque l'oxydation ne le convertit qu'en acide *p*-bromobenzoïque, sans trace d'isomères, qui abaisseraient considérablement le point de fusion de l'acide isolé dans l'opération précédente : le cymène obtenu doit donc présenter toutes garanties de pureté.

Lorsqu'on oxyde enfin par le nitrate de plomb (méthode classique de Lauth et Grimaux) le chlorure de cumyle préparé par la méthode de M. G. Blanc, on obtient une aldéhyde pure qui, par oxydation par le nitrate d'argent et la soude donne un acide identique à l'acide *p*-cuminique, ce qui démontre qu'on a bien affaire au dérivé chlorométhylénique para et rien qu'à lui.

Ici encore, par conséquent, le cymène qu'on en dérive doit être exempt d'isomères.

Pour apporter une troisième contribution à la question, j'ai préparé du *p*-cymène à partir d'un corps facile à obtenir à l'état de pureté, et dont la constitution *p*-cyménique n'est pas douteuse : le thymol.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 419, 1919, p. 114; *D. ch. G.*, t. 55, 1922, p. 21 et p. 3872 à 3876.

Je l'ai converti tout d'abord en 3-bromo-*p*-cymène pur par le pentabromure de phosphore ⁽¹⁾, puis j'en ai fait le magnésien ⁽²⁾, que j'ai décomposé par l'eau. Le carbure cinq fois rectifié sur du sodium bouillait à 175°-176° sous 735^{mm} :

$$d_4^{20} = 0,866, \quad n_D^{20} = 1,499, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 45,36.$$

J'ai ramené à 20° les densités et les indices pour la raie D de mes trois cymènes synthétiques et je les ai portées à la suite dans le tableau d'Auwers dans lequel les numéros d'ordre désignent du cymène préparé synthétiquement ou extrait à partir :

- I. de la *p*-méthylacétophénone;
- II. de l'aldéhyde *p*-cuminique;
- III. du terpinène (WALLACH, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 230, 1885, p. 253);
- IV. de l' α -terpinéol (*Ibid.*, t. 414, 1917, p. 210);
- V. de ⁽¹⁾ $\text{CH}^3 - \text{C}^6 \text{H}^4 - \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CHCl}_2 \end{matrix}$ (4);
- VI. de l'essence de « *Ptychotis ajowan* »;
- VII. de la « spruce turpentine », par WHEELER;
- VIII. du camphre;
- IX. du *p*-bromocumène;
- X. du chlorure de cumyle;
- XI. du thymol.

$R_m = 44,78.$					$M \times n_D^{20}.$		
	Eb.	$d_4^{20}.$	$n_D^{20}.$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$	Trouvé.	Calculé.	Différ.
I....	172°	0,859	1,49220	45,29	200,20	199,47	+0,73
II....	173-175	0,857	1,49154	45,36	200,10	»	+0,63
III....	175-176	0,860	1,48989	45,07	199,89	»	+0,42
IV....	173	0,857	1,49018	45,29	199,92	»	+0,45
V....	176	0,858	1,49111	45,26	200,05	»	+0,58
VI....	176	0,857	1,49064	45,27	199,99	»	+0,52
VII...	176-176°,5	—	1,4874	—	—	»	+0,13
VII...	—	—	<1,489	—	—	»	<0,3
IX....	175-176	0,859	1,493	45,40	200,02	»	+0,55
X....	175-176	0,858	1,493	45,44	200,02	»	+0,55
XI...	175-176	0,857	1,4917	45,36	200,00	»	+0,53

(1) FILETI et CROSA, *Gazz. chim. ital.*, t. 16, 1886, p. 292.

(2) BOGERT et TUTTLE, *Am. Chem. Soc.*, t. 37, 1916, p. 1349.

On voit que les différences entre les valeurs trouvées du produit $M \times n_D^{20}$ et la valeur calculée sont remarquablement concordantes pour mes trois carbures synthétiques. De plus, le *p*-cymène préparé à partir du thymol possède exactement les constantes du *p*-cymène obtenu par Auwers en réduisant l'aldéhyde *p*-cuminique chimiquement pure, régénérée de sa semicarbazone.

Auwers considère que les cymènes les plus purs obtenus à ce jour sont ceux que l'on obtient : 1° en traitant le camphre par P^2O^5 ; 2° en purifiant soigneusement le *p*-cymène extrait de la « spruce turpentine » (Wheeler).

Il base cette appréciation sur le fait que les valeurs $M \times n_D^{20}$ trouvées pour ces deux carbures sont très voisines de la valeur théorique. Mais je le répète, la déshydratation du camphre par P^2O^5 est complexe et il est bien difficile d'éliminer complètement les terpènes du cymène de « spruce turpentine ». Il est très facile, au contraire, de préparer un produit offrant toutes garanties de pureté, à partir du thymol, par la méthode magnésienne. Je proposerai donc d'adopter les valeurs des constantes du *p*-cymène du thymol comme constantes de ce carbure. On trouve alors une exaltation moléculaire notable, égale à +0,58, mais nous allons la retrouver, à de rares exceptions près, dans toute la série *p*-cyménique, comme vont le montrer les deux Chapitres suivants.

CHAPITRE II.

SYNTHÈSES AU MOYEN DU BROMURE DE *p*-ISOPROPYLPHÉNYLMAGNÉSIUM.

Préparation du magnésien



La préparation du magnésien du *p*-bromocumène est beaucoup plus aisée que celle du magnésien du *p*-bromotoluène; elle est comparable comme facilité avec celle du bromure de phénylmagnésium,

à condition de catalyser au début par introduction de quelques gouttes de brome sec.

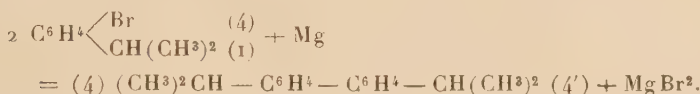
L'opération s'effectue comme pour le bromobenzène. Avec des produits bien secs, le brome amorce la réaction aussitôt à froid : la solution étherée se trouble, entre en ébullition et prend peu à peu une couleur café.

Le magnésien est soluble dans l'éther, la réaction est vive, en sorte qu'il n'est pas nécessaire d'agiter mécaniquement pour renouveler les surfaces de contact du métal et de la solution.

Le bilan de la réaction est fourni par l'analyse immédiate du produit de la décomposition par l'eau. On recueille à la distillation du cumène et du *pp'*-diisopropyldiphényle :



engendré par la réaction secondaire :



En opérant avec une molécule de *p*-bromocumène et un atome de magnésium (durée de la préparation : une heure et demie), on récupère 10 pour 100 environ du métal et l'on constate que 80 pour 100 du *p*-bromocumène mis en œuvre ont été transformés en magnésien et 15 pour 100 en *pp'*-diisopropyldiphényle.

Ce dernier carbure était encore inconnu. On le recueille sous la forme d'une huile jaune clair, douée d'une odeur faible, mais aromatique, non entraînable par la vapeur d'eau, bouillant sans décomposition vers 335° et se prenant par refroidissement dans un mélange glace-sel en une masse cristalline qu'on essore sur plaque poreuse.

Il suffit d'une cristallisation dans l'alcool bouillant pour avoir un produit pur, cristallisé en belles paillettes incolores, très brillantes, semblables d'aspect au diphényle, facilement solubles dans l'éther, le benzène, l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et fondant instantanément sur le bloc Maquenne à 64°-65°.

Analyse :

Matière.....	0,1665
CO ²	0,5518
H ² O.....	0,1402

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{22}$.
C.....	90,4	90,76
H.....	9,36	9,24

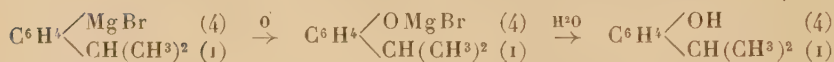
L'ébullioscopie dans le benzène, par la méthode de Landsberger, a donné :

Poids de substance.....	0,69
Poids de benzène.....	9,62
Élévation du point d'ébullition.....	0,82

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{22}$.
Poids moléculaire.....	234	238

Condensation avec l'oxygène. Synthèse du *p*-cuménol.



Dans la solution étherée du magnésien préparé à partir d'une molécule de réactifs, on envoie pendant 2 heures, un courant assez rapide d'oxygène sec, en agitant mécaniquement. La teinte brun foncé du magnésien s'éclaircit peu à peu et vire au vert pâle à la fin. On décompose par de l'eau acidulée, on extrait à trois reprises la solution étherée par de la lessive de soude à 10 pour 100 et l'on sursature les liqueurs alcalines réunies par de l'acide chlorhydrique. Il surnage une huile rouge brun foncé qu'on isole au moyen de l'éther. On sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium anhydre, et l'on rectifie le résidu après avoir distillé l'éther au bain-marie. Presque tout passe au-dessus de 200°. Une nouvelle rectification fournit 25^g de *p*-cuménol pur, passant à 119° sous 19^{mm} et à 226°-227° sous 729^{mm}, sous la forme d'un liquide incolore, qui se prend par refroidissement en une masse d'aiguilles blanches, feutrées, à odeur de carvacrol, fusibles à 61°. Le *p*-cuménol jaunit à la longue.

Le rendement est de 18 pour 100; on récupère 66^g de cumène.

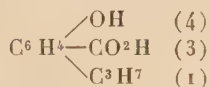
Analyse :

Matière.....	0,1844
CO ²	0,5363
H ² O.....	0,1484

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹² O.
C.....	79,32	79,41
H.....	8,94	8,82

Le *p*-cuménol a déjà été préparé par Paterno et Spica ⁽¹⁾ en fondant l'acide *p*-cumèmonosulfonique avec de la potasse caustique et par Jesurun ⁽²⁾ en chauffant à 180° l'acide



avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Ces auteurs attribuent au *p*-cuménol les constantes :

$$\text{Éb}_{\text{corr.}} = 228^{\circ}, 2-229^{\circ}, 2, \quad \text{F} = 61^{\circ},$$

qui concordent avec mes déterminations.

ÉTHER MÉTHYLIQUE :



On dissout, dans un ballon de 250^{cm}³, 13^g, 6 (0^{mol}, 1) de *p*-cuménol dans 50^{cm}³ de lessive de soude à 10 pour 100. On y ajoute 12^{cm}³ (0^{mol}, 12) de sulfate diméthylque, on bouche hermétiquement et l'on agite vivement à la température ordinaire. Le liquide s'échauffe assez fortement. On termine la réaction en surmontant le ballon d'un réfrigérant ascendant et en faisant bouillir pendant quelques minutes. On ajoute de la lessive de soude jusqu'à réaction alcaline et l'on rassemble l'huile surnageante par de l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium fondu, puis fractionnée. On isole, après deux rectifications, l'éther méthylique cherché, avec un rendement de 95 pour 100, sous la forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines, à odeur anisée très agréable, plus agréable encore que celle de l'éther méthylique du *p*-crésol. Il bout à 207°, 5-208° sous 728^{mm}, à 100° sous 22^{mm}.

Paterno et Spica (*loc. cit.*) donnent Éb_{corr.} = 212°-213° pour l'éther préparé de façon différente, chiffre certainement trop élevé.

⁽¹⁾ *Jahresbericht der Chemie*, 1876, p. 455.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, t. 19, 1886, p. 1416.

Analyse :

Matière.....	0,1529
CO ²	0,4456
H ² O.....	0,1296

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C.....	79,48	80,00
H.....	9,2	9,33

Il présente en outre les constantes suivantes :

$$d_4^{20} = 0,955, \quad n_D^{20} = 1,513, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 47,2.$$

Calculé pour C¹⁰H¹⁴O avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 47,03.$$

ÉTHER ÉTHYLIQUE :



L'éther éthylique du *p*-cuménol se prépare au moyen du sulfate diéthylique, exactement comme l'éther méthylique avec le sulfate diméthylique. La seule différence est que l'agitation à froid du *p*-cuménolate de soude avec le sulfate diéthylique n'échauffe que faiblement la masse. On isole facilement l'éther cherché avec un rendement de 80 pour 100.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines, qui bout à 222° sous 728^{mm} et à 113°-114° sous 22^{mm}, 5. Il possède une odeur anisée moins intense et moins agréable que celle de l'éther méthylique.

Analyse :

Matière.....	0,2235
CO ²	0,6581
H ² O.....	0,1971

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O.
C.....	80,31	80,49
H.....	9,80	9,75

On a, en outre,

$$d_4^{20} = 0,938, \quad n_D^{20} = 1,506, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 51,94.$$

Calculé pour $C^{14} H^{16} O$ avec trois doubles liaisons :

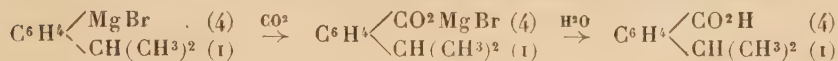
$$R_m = 51,65.$$

Paterno et Spica (*loc. cit.*) indiquent pour cet éther obtenu par une méthode différente :

$$Eb_{corr.} = 244^{\circ}-245^{\circ}, \quad d^0 = 1,026,$$

chiffres manifestement erronés.

Condensation avec l'anhydride carbonique. Synthèse de l'acide *p*-cuminique.



On fait barboter de l'anhydride carbonique sec dans la solution étherée de $0^{mol, 1}$ de bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium refroidie par de la glace. Le liquide devient rouge vineux, puis jaune vert et il se dépose une masse pâteuse jaune vert peu abondante. On obtient après le traitement habituel une couche étherée colorée en vert. On l'épuise trois fois par agitation avec de la soude caustique au dixième, et l'on sursature les liqueurs alcalines réunies par de l'acide chlorhydrique. L'acide *p*-cuminique se sépare sous forme cristalline au bout de quelque temps. On essore, on lave à l'eau, on écrase sur une assiette poreuse, on redissout dans l'alcool, on traite par du noir animal et l'on fait cristalliser. On obtient de belles lamelles blanches fondant à 116° .

Le rendement atteint 40 pour 100. Il diminue lorsqu'on augmente la quantité de réactifs.

Analyse :

Matière.....	0,2564
CO ²	0,6863
H ² O.....	0,1710

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{16}O^2$.
C.....	73,00	73,17
H.....	7,41	7,32

C'est donc bien en raison de son mode d'obtention et de son point de fusion qui concorde avec celui des Tables, l'acide *p*-cuminique.

Éthers de l'acide *p*-cuminique.

L'acide *p*-cuminique a été préparé jusqu'ici par oxydation de l'aldéhyde correspondante, retirée de l'essence de cumín, ce qui en fait un produit extrêmement coûteux et explique pourquoi le *p*-cuminate d'éthyle a été seul décrit jusqu'à présent.

La faveur dont jouissent en parfumerie les éthers benzoïques (essence de Niobé et fixateurs) m'a incité à préparer la série des éthers *p*-cuminiques.

La synthèse précédente fournissant l'acide *p*-cuminique avec un trop faible rendement, j'ai cherché un mode de préparation synthétique plus pratique. J'ai atteint le but en appliquant au cumène l'excellent procédé de synthèse d'acides aromatiques au moyen du chlorure d'éthyloxalyle et du chlorure d'aluminium proposé par L. Bouveault en 1896 ⁽¹⁾ et fort peu utilisé depuis, à ma connaissance.

Le chlorure d'éthyloxalyle réagit, comme on sait, sur les carbures aromatiques, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner naissance à des éthers à fonction cétonique. Exemple :



Ces éthers, saponifiés, donnent naissance aux acides correspondants, qui, chauffés au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, perdent de l'oxyde de carbone en donnant l'acide aromatique correspondant. Exemple :



L. Bouveault a préparé ainsi les éthers éthyliques des divers homologues de l'acide phénylglyoxylique, avec des rendements toujours supérieurs à 75 pour 100. Il a montré qu'avec le toluène, par exemple, la réaction donnait exclusivement naissance au *p*-crésylglyoxylate d'éthyle. J'ai pensé que, par analogie, j'obtiendrai avec le cumène ⁽²⁾ uniquement le *p*-cuménylglyoxylate d'éthyle et par suite l'acide *p*-cuminique, ce qui a lieu effectivement.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, 1896, p. 1014, et 3^e série, t. 17, 1897, p. 363.

⁽²⁾ L. BOUVEAULT n'a pas appliqué son procédé au cumène, sans doute à cause de la grande difficulté d'obtention de ce carbure à l'époque où il a publié son Mémoire.

Pourquoi le procédé de Bouveault n'a-t-il pas rencontré au cours de ces trente dernières années l'accueil favorable qu'il mérite ? La raison doit en être cherchée pour moi dans le réactif employé : le chlorure d'éthylloxalyle.

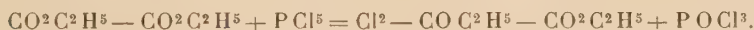
CHLORURE D'ÉTHYLOXALYLE. — Le meilleur mode de préparation de ce composé est dû à Von Richter ⁽¹⁾. Il consiste à chauffer un mélange d'oxalate d'éthyle et de pentachlorure de phosphore :



L'écart relativement faible des points d'ébullition de l'oxychlorure de phosphore (107°) et du chlorure d'éthylloxalyle (134°-135°), rendait, à cette époque ⁽²⁾, leur séparation par distillation fractionnée très laborieuse.

Le procédé a été grandement amélioré par R. Anschütz ⁽³⁾, qui a découvert que la réaction ci-dessus se passait en deux phases :

1° A température inférieure à 165°, le pentachlorure de phosphore substitue Cl² à O :



2° Le dérivé dichloré obtenu se décompose quantitativement vers 165°-170° en chlorure d'éthyle et chlorure d'éthylloxalyle :



En fractionnant le produit de la réaction 1° sous pression réduite, on sépare très facilement P O Cl³ (E₁₅ = 45°-50°) du dérivé dichloré et de l'oxalate d'éthyle en excès qui passent vers 88°-89° sous 15^{mm}. Il suffit alors de porter à 165°-170° le mélange de ces deux derniers corps pour réaliser la réaction 2°. Il est facile de séparer le chlorure d'éthylloxalyle, qui bout vers 134° de l'oxalate d'éthyle en excès qui bout vers 185°.

Anschütz néglige d'indiquer comment il convient de conduire l'opération pour réaliser la première phase avec un bon rendement,

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. 10, 1877, p. 2228.

⁽²⁾ Il n'en est plus de même aujourd'hui avec les puissantes colonnes à distiller dont nous disposons.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, t. 19, 1886, p. 2158.

si bien que A. Peratoner et B. Strazzeri ⁽¹⁾, qui ont utilisé son procédé, n'ont obtenu du chlorure d'éthyloxalyle qu'avec le faible rendement de 21,4 pour 100.

J'ai trouvé dans les Mémoires précités de L. Bouveault les deux phrases suivantes :

« J'ai pu obtenir le chloroxalate d'éthyle en grande quantité en me servant du procédé donné par Anschütz ⁽²⁾. »

« La préparation du chlorure d'éthyloxalyle est très désagréable à faire au laboratoire, mais, bien conduite, elle peut donner jusqu'à 80 pour 100 de rendement; faite en grand, dans des appareils étanches, elle fournirait ce réactif à un prix très abordable, qui ne dépasserait pas 30^{fr} le kilo ⁽³⁾. »

Mais Bouveault, à l'exemple d'Anschütz, ne dit pas comment il convient de « bien conduire » l'opération pour obtenir le rendement élevé qu'il indique, en sorte que j'ai dû procéder à une mise au point personnelle. J'ai reconnu tout d'abord que Peratoner (*loc. cit.*) obtenait de mauvais rendements parce qu'il ne portait pas à une température suffisante le mélange de P Cl^{b} et d'oxalate d'éthyle. Il conseille, en effet, de chauffer au réfrigérant ascendant de façon que le liquide ne reflue pas. Je chauffe au contraire au bain d'huile, avec réfrigérant descendant, vers 135°-140°. J'arrête l'opération quand P O Cl^{b} cesse de distiller et continue alors comme l'indique Anschütz.

J'ai ainsi régulièrement le rendement de Bouveault.

Comme le dit cet auteur, la préparation est très désagréable à exécuter sur des quantités de l'ordre de la molécule, à cause du P Cl^{b} à transvaser. Mais si l'on dispose d'une bombe à chlore liquide, rien n'est plus facile que de préparer P Cl^{b} avec P Cl^{b} , dans le ballon laboratoire même, en suivant les indications du manuel bien connu de Gattermann ⁽⁴⁾. Je signale en outre que P Cl^{b} se prépare rapidement, sans danger et presque sans surveillance par le très pratique mode opératoire de Graebe ⁽⁵⁾. J'ajoute enfin que MM. Cotellet et

⁽¹⁾ *Gazz. chim. ital.*, t. 21, 1891, p. 301-302.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, 1896, p. 1016.

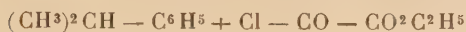
⁽³⁾ *Ibid.*, 3^e série, t. 17, 1897, p. 1022.

⁽⁴⁾ *Die Praxis des organischen Chemikers.*

⁽⁵⁾ *D. ch. G.*, t. 34, 1901, p. 1645.

Wahl ⁽¹⁾ ont fait connaître récemment un très économique procédé de préparation de l'oxalate d'éthyle qui double le rendement du meilleur procédé antérieurement connu, en le portant à 80 pour 100 de la théorie, de sorte qu'en définitive le chlorure d'éthyloxalyle est aujourd'hui, toutes choses égales d'ailleurs, bien moins coûteux que ne l'estimait Bouveault, et mérite de ce fait de trouver place dans l'industrie organique.

Condensation avec le cumène : *p*-cuménylglyoxylate d'éthyle.



Des deux modes opératoires proposés par Bouveault (*loc. cit.*) en 1896 et 1897, le premier en date est ici le meilleur, à condition d'agiter mécaniquement la masse, pour empêcher la formation, sur les morceaux de chlorure d'aluminium, de la gaine isolante qu'y produirait le dépôt de la combinaison insoluble que donne le chlorure d'aluminium avec le *p*-cuménylglyoxylate d'éthyle.

Au mélange, chauffé vers 40°-50°, de 200^g de sulfure de carbone sec avec 120^g (1^{mol}) de cumène sec et 143^g de Al Cl³ pulvérisé (1^{mol}), on ajoute goutte à goutte 136^g (1^{mol}) de chlorure d'éthyloxalyle. La masse se colore peu à peu en rouge foncé, en même temps que du gaz chlorhydrique se dégage très régulièrement.

Ce dégagement cesse aussitôt après que la dernière goutte de réactif a été ajoutée; le mélange est alors devenu pâteux.

Après refroidissement, on décompose avec précaution par de l'eau pure. On lave avec de l'eau chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, l'huile orangée qui s'est séparée. On distille le sulfure de carbone au bain-marie, puis on fractionne le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi, après deux tours de rectification, une huile jaune d'or sous une faible épaisseur, orangée sous une épaisseur plus grande, à odeur désagréable, qui bout nettement à 177° sous 17^{mm}, 5, à 180° sous 20^{mm}, 5 et qui donne à l'analyse les chiffres suivants :

Matière.....	0,1679
CO ²	0,4361
H ² O.....	0,1102

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 35, 1924, p. 304.

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$.
C.....	70,84	70,91
H.....	7,29	7,27

C'est donc bien le cuménylglyoxylate d'éthyle attendu.

Sa transformation intégrale en acide *p*-cuminique fixe de plus sa constitution et en fait un dérivé para.

J'ai trouvé, en outre,

$$d_4^{21} = 1,047, \quad n_D^{21} = 1,516, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 63,20.$$

Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 60,87.$$

Je reviendrai plus tard sur la forte exaltation de la réfraction moléculaire de ce composé.

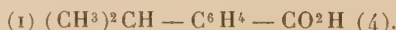
Le rendement est de 75 pour 100. La préparation est très rapide et commode.

ACIDE *p*-CUMÉNYLGLYOXYLIQUE :

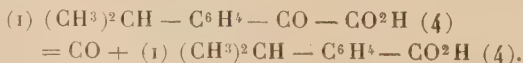


On introduit l'éther précédent dans un ballon, avec un léger excès de soude à 10 pour 100 et l'on porte à l'ébullition, en agitant de temps en temps. Au bout de quelques minutes, tout est dissous, ce qui indique que la saponification est intégrale. On acidifie la liqueur avec de l'acide chlorhydrique : l'acide organique se rassemble pour la plus grande partie à la surface, sous la forme d'une couche huileuse. On extrait au moyen de l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther au bain-marie, maintenu à 100° dans le vide, pendant une heure, constitue l'acide cherché que l'on transforme en acide *p*-cuminique comme suit :

ACIDE *p*-CUMINIQUE :



On dissout l'acide *p*-cuménylglyoxylique dans de l'acide sulfurique concentré. On chauffe au bain-marie. Il se produit un abondant dégagement d'oxyde de carbone :



Quand le dégagement gazeux a pris fin, on laisse refroidir, puis on verse le produit dans l'eau. L'acide se dépose aussitôt sous la forme d'une poudre blanchâtre, qu'on essore, lave à l'eau et sèche.

Le rendement est théorique.

Cristallisé dans l'alcool dilué, l'acide se présente sous la forme de lamelles blanches fondant à 116°-117°.

Analyse :

Matière.....	0,2433
CO ²	0,6518
H ² O.....	0,1607

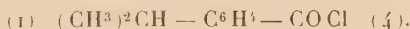
d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ² .
C.....	73,06	73,17
H.....	7,34	7,32

L'analyse, le mode d'obtention et le point de fusion suffisent à identifier le produit à l'acide *p*-cuminique.

En définitive, le cumène fournissant pratiquement son poids d'acide *p*-cuminique, 1^{kg} d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol) permet de préparer 1100^g environ de cet acide, à un prix que j'estime inférieur d'au moins trois fois à celui de l'acide dérivé du cumin.

CHLORURE DE *p*-CUMINYLE :



Pour utiliser au mieux mon acide *p*-cuminique à la préparation des éthers, je l'ai transformé en chlorure correspondant, au moyen du pentachlorure de phosphore.

On sait, en effet, qu'en faisant agir un chlorure d'acide sur le mélange d'un alcool avec de la pyridine employée en léger excès, on obtient l'éther-sel correspondant, avec un très bon rendement.

La préparation du chlorure de *p*-cuminyle est semblable en tous points à celle du chlorure de benzoyle. Le rendement est de 95 pour 100.

Le chlorure de *p*-cuminyle est un liquide incolore, qui bout à 255° sous 728^{mm}, à 128° sous 14^{mm} et à 139° sous 25^{mm}. Cahours, qui l'a préparé pour la première fois, donne

$$\text{Eb.} = 255^\circ - 258^\circ, \quad d^{15} = 1,070.$$

Analyse :

Matière.....	0,1795
Ag Cl.....	0,1401

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹¹ O Cl.
Cl.....	19,31	19,45

J'ai déterminé, en outre,

$$d_4^{18} = 1,101, \quad n_D^{18} = 1,543, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 52,25.$$

Calculé pour C¹⁰H¹¹O Cl avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 50,03.$$

L'exaltation moléculaire de ce composé, égale à +2,22 est à rapprocher de celle du *p*-cuménylglyoxylate d'éthyle pour lequel j'ai trouvé +2,33. On a signalé déjà que les chlorures d'acides aromatiques présentaient des anomalies de réfraction moléculaire. La série des éthers de l'acide *p*-cuminique m'a révélé des faits curieux à ce point de vue.

Éthers *p*-cuminiques.

Les éthers suivants ont tous été préparés par la méthode à la pyridine, avec des rendements supérieurs à 75 pour 100, à partir de 15^g de chlorure de *p*-cuminyle et de la quantité calculée d'alcool pour chacun d'eux.

On constate pour les éthers *p*-cuminiques, comme pour les éthers benzoïques, mais d'une manière plus marquée, que l'odeur s'affaiblit à mesure que le poids moléculaire augmente. L'atténuation est très nette quand on passe du *p*-cuminate de méthyle au *p*-cuminate d'éthyle et l'odeur devient pratiquement nulle dès le troisième terme. Font exception toutefois : le *p*-cuminate d'isooctyle doué d'une odeur grasseuse nette et le *p*-cuminate de benzyle, doué d'une très faible, mais néanmoins perceptible odeur d'amandes amères.

***p*-CUMINATE DE MÉTHYLE :**



Liquide incolore, à odeur fine, agréable et persistante, bouillant à 126° sous 14^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2317
CO ²	0,6279
H ² O.....	0,1647

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O ² .
C.....	73,91	74,15
H.....	7,90	7,86

On a, en outre,

$$d_4^{19} = 1,018, \quad n_D^{19} = 1,515, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 52,72.$$

Calculé pour C¹¹ H¹⁴ O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 51,62.$$

Le *p*-cuminate de méthyle me semble susceptible de trouver des applications comme parfum synthétique, ainsi qu'il en a été pour le benzoate de méthyle.

p-CUMINATE D'ÉTHYLE :



Liquide incolore, à odeur de pomme rainette, ainsi que l'a reconnu Cahours qui a préparé cet éther en saturant de gaz chlorhydrique une dissolution d'acide *p*-cuminique dans un excès d'alcool.

Le *p*-cuminate d'éthyle bout à 134°, 5 sous 13^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,2874
CO ²	0,7873
H ² O.....	0,2170

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C.....	74,72	75,00
H.....	8,39	8,33

On a, en outre,

$$d_4^{17} = 1,000, \quad n_D^{17} = 1,508, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 57,23.$$

Calculé pour $C^{12} H^{16} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 56,24.$$

p-CUMINATE DE PROPYLE :



Liquide incolore bouillant à 148° sous 14^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2400
CO ²	0,6655
H ² O.....	0,1903

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2$.
C.....	75,63	75,72
H.....	8,81	8,74

On a, en outre,

$$d_4^{18} = 0,981, \quad n_D^{18} = 1,503, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 62,09.$$

Calculé pour $C^{12} H^{18} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 60,86.$$

p-CUMINATE D'ISOPROPYLE :



Liquide incolore bouillant à 138° sous 14^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2135
CO ²	0,5916
H ² O.....	0,1681

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$.
C.....	75,56	75,72
H.....	8,75	8,74

On a, en outre,

$$d_4^{1.9} = 0,978, \quad n_D^{1.9} = 1,500, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 61,95.$$

Calculé pour $C^{13} H^{18} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 60,86.$$

p-CUMINATE DE BUTYLE :



Liquide incolore bouillant à 161°-162° sous 14^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2660
CO ²	0,7422
H ² O.....	0,2202

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$.
C.....	76,1	76,36
H.....	9,20	9,09

On a, en outre,

$$d_4^{1.9,5} = 0,970, \quad n_D^{1.9,5} = 1,501, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 66,78.$$

Calculé pour $C^{14} H^{20} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 65,47.$$

p-CUMINATE D'ISOBUTYLE :



Liquide incolore bouillant à 155° sous 14^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,1923
CO ²	0,5362
H ² O.....	0,1580

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$.
C.....	76,05	76,36
H.....	9,13	9,09

On a, en outre,

$$d_4^{19} = 0,966, \quad n_D^{19} = 1,497, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 66,60.$$

Calculé pour $C^{14} H^{20} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 65,47.$$

p-CUMINATE D'ISOAMYLE :



Liquide incolore bouillant à 173° sous 16^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,2078
CO ²	0,5851
H ² O.....	0,1771

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{22}O^2$.
C.....	76,79	76,92
H.....	9,47	9,40

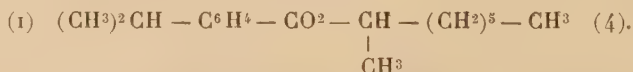
On a, en outre,

$$d_4^{19} = 0,961, \quad n_D^{19} = 1,497, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 71,25.$$

Calculé pour $C^{15} H^{22} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 70,09.$$

p-CUMINATE DE CAPRYLE :



Huile incolore, à odeur grasseuse, bouillant à 199° sous 16^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,1999
CO ²	0,5701
H ² O.....	0,1836

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{28}O^2$.
C.....	77,8	78,26
H.....	10,20	10,14

On a, en outre,

$$d_4^{21} = 0,938, \quad n_D^{21} = 1,491, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 85,21.$$

Calculé pour $C^{18} H^{28} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 83,95.$$

p-CUMINATE DE BENZYLE :



Huile incolore bouillant à 218° sous 16mm,5.

Analyse :

Matière.....	0,1680
CO ²	0,4934
H ² O.....	0,1082

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{18}O^2$.
C.....	80,1	80,31
H.....	7,16	7,09

On a, en outre,

$$d_4^{22} = 1,059, \quad n_D^{22} = 1,554, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 76,87.$$

Calculé pour $C^{17} H^{18} O^2$ avec six doubles liaisons :

$$R_m = 75,73.$$

p-CUMINATE DE CUMYLE :



Huile incolore bouillant à 243° sous 16mm,5.

Analyse :

Matière.....	0,1742
CO ²	0,5173
H ² O.....	0,1276

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{24}O^2$.
C.....	81,00	81,08
H.....	8,14	8,11

On a, en outre,

$$d_A^{21} = 1,023, \quad n_B^{21} = 1,545; \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 91,48.$$

Calculé pour $C^{20} H^{24} O^2$ avec six doubles liaisons :

$$R_m = 89,58.$$

Remarque au sujet des réfractions moléculaires. — La valeur de R_m pour chacun des éthers de la série précédente a été calculée en prenant pour réfraction atomique de chacun des atomes d'oxygène la valeur 2,211 admise pour l'oxygène de carbonyle. Si l'on consulte, en effet, les tables de Landolt, on s'aperçoit que les valeurs de R_m du très petit nombre d'éthers d'acides aromatiques (benzoates, cinnamates) pour lesquels on donne les valeurs des réfractions moléculaires expérimentales ne concordent avec ces dernières d'une manière satisfaisante que si l'on attribue à chacun des atomes d'oxygène l'incrément 2,211, de l'oxygène de carbonyle, au lieu qu'en série grasse on prend pour l'un des atomes d'oxygène

O

du groupement fonctionnel $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—OH}$ l'incrément 2,211 et pour l'autre l'incrément 1,525 de l'oxygène d'oxhydryle.

Il est remarquable que les éthers de la série *p*-cuminique présentent tous une notable exaltation de la réfraction moléculaire, due probablement à l'influence du groupement isopropyle substituant. Les écarts entre les réfractions moléculaires déduites de l'expérience et les valeurs théoriques sont en effet les suivants :

<i>p</i> -cuminat	de méthyle	+1,10
»	d'éthyle	+0,99
»	de propyle... ..	+1,23
»	d'isopropyle.....	+1,09
»	de butyle.....	+1,31
»	d'isobutyle.....	+1,13
»	d'isoamyle.....	+1,16
»	d'isooctyle.....	+1,26
»	de benzyle.....	+1,14
»	de cumyle.....	+1,90

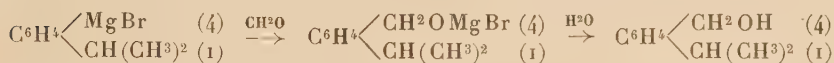
L'exaltation moyenne pour les neuf premiers est ainsi de +1,16. Elle est nettement supérieure pour le *p*-cuminat de cumyle, sans doute à cause de la présence de deux noyaux benzéniques à substi-

tuants alcoylés. J'ai constaté en effet que pour le cumyltoluène



décrit au Chapitre suivant, elle atteint + 1,80; elle est de même beaucoup plus grande pour le *p*-cuménacétate de cumyle que pour les éthers de la même série.

Condensation avec le trioxyméthylène. Synthèse de l'alcool *p*-cuminique.



Au magnésien du *p*-bromocumène préparé avec $\text{o}^{\text{mol}}, 1$ de réactifs, on ajoute 3g ($\text{o}^{\text{mol}}, 1$) de trioxyméthylène sec et l'on chauffe au bain-marie pendant 5 heures, en agitant mécaniquement. On traite le produit de la réaction à la façon habituelle, et l'on isole facilement par distillation, d'abord un peu de cumène, puis de 220° à 260° une fraction, qui fournit après rectification, 5g, 25 d'une huile incolore, à odeur d'alcool *p*-cuminique, qui bout à 144°-145° sous 31mm, 5 et à 244°-245° sous 735mm. Le rendement est de 35 pour 100. Les caractères organoleptiques, les constantes physiques, l'analyse et le mode d'obtention identifient le produit à l'alcool *p*-cuminique.

Analyse :

Matière.....	0,1531
CO ²	0,4479
H ² O.....	0,1289

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C.....	79,8	80,00
H.....	9,36	9,33

On a, en outre,

$$d_4^{24} = 0,978, \quad n_D^{24} = 1,522, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 46,78.$$

Calculé pour C¹⁰H¹⁴O avec trois doubles liaisons :

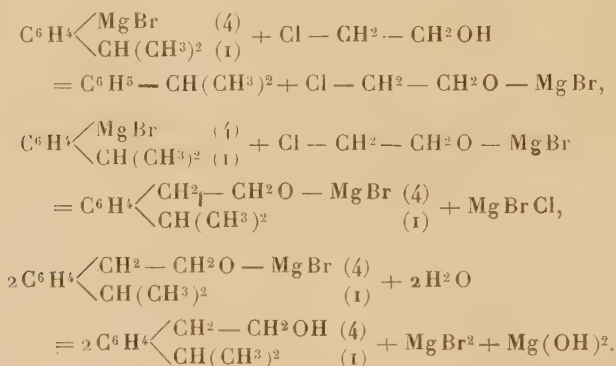
$$R_m = 46,98 \text{ avec } O''.$$

Condensation avec la monochlorhydrine du glycol.
Synthèse de l'alcool *p*-isopropylphényléthylique.

Cet alcool n'a pas été décrit jusqu'ici.

M. V. Grignard a montré ⁽¹⁾ que l'action d'une molécule de monochlorhydrine du glycol sur deux molécules de bromure de phénylmagnésium permettait de réaliser, avec un rendement à peu près intégral, la synthèse de l'alcool phényléthylique.

Cette méthode, appliquée au *p*-bromocumène, fournit aisément et avec un rendement de 90 pour 100, l'alcool *p*-isopropylphényléthylique :



On prépare dans un ballon d'un litre le magnésien du *p*-bromocumène avec une molécule de réactifs, puis on y fait tomber goutte à goutte 27^g de monochlorhydrine du glycol pure et sèche, mélangée d'un volume égal d'éther anhydre.

Il se produit jusqu'au bout une très vive réaction, manifestée par le bruissement assez fort que produit chaque goutte de monochlorhydrine du glycol en arrivant au contact du magnésien.

Le produit de la double décomposition reste en solution dans l'éther. On distille alors lentement l'éther au bain-marie, le contenu du ballon s'épaissit, et la seconde réaction commence; avant que l'éther ait été complètement éliminé. On retire aussitôt du bain-marie, car la réaction est extrêmement vive. La masse se boursoufle et envahit tout le ballon.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. 10, 1907, p. 23.

Le dégagement de chaleur est tel qu'il distille du cumène (Éb. = 152°-153°) avec le reste de l'éther.

Quand la réaction est terminée, le ballon est rempli de granules blanc grisâtre, à apparence cristalline, peu adhérents les uns aux autres. Après refroidissement à l'abri de l'air, on désagrège la masse par simple agitation du ballon, on la projette par petites portions sur de la glace pilée, on acidifie, on extrait avec de l'éther, on décante la couche éthérée, on la lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau pure, on distille l'éther et l'on rectifie sous pression réduite.

On recueille ainsi sans peine 58^g de cumène et 45^g d'alcool pur.

L'alcool *p*-isopropylphényléthylique constitue un liquide incolore, jaunissant à la longue, d'odeur faible rappelant celle du *p*-cymène et de l'alcool *p*-cuminique. Il bout à 155° sous 29^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2733
CO ²	0,8039
H ² O.....	0,2410

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O.
C.....	80,22	80,48
H.....	9,80	9,75

On a, en outre,

$$d_4^{16} = 0,969, \quad n_D^{16} = 1,521, \quad \therefore \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 51,52.$$

Calculé pour C¹¹H¹⁶O avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 51,61 \text{ avec } O''.$$

ÉTHER ACÉTIQUE. — Il a été préparé par chauffage de l'alcool avec deux parties d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium fondu, pendant 10 heures à 140°. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur plus forte et plus aromatique que celle de l'alcool. Il bout à 143°-146° sous 17^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2164
CO ²	0,5989
H ² O.....	0,1714

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O ² .
C.....	75,49	75,72
H.....	8,80	8,73

On a, en outre,

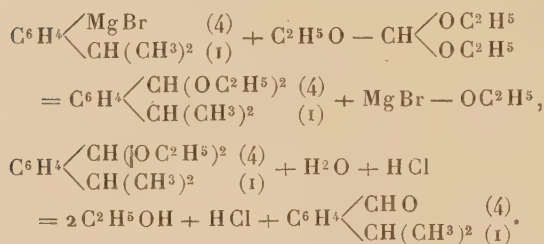
$$d_4^{19} = 0,986, \quad n_D^{19} = 1,499, \quad \frac{n^2 - 1}{D^2 + 2} \frac{M}{d} = 61,31.$$

Calculé pour C¹³H¹⁸O² avec trois doubles liaisons et 2 O'' :

$$R_m = 60,85.$$

Condensation avec l'orthoformiate d'éthyle.

Synthèse de l'aldéhyde paracuminique.



Au magnésien du *p*-bromocumène préparé avec une demi-molécule de réactifs, on ajoute peu à peu 65^g d'orthoformiate d'éthyle. La réaction est peu vive. On chauffe pendant 6 heures. On décompose simplement par de l'eau, pour éviter la saponification de l'acétal. On isole de la couche étherée, par rectification dans le vide, du cumène, puis une portion passant de 140° à 146° sous 20^{mm}. Une seconde rectification donne une huile incolore, à odeur douce, aromatique, qui bout à 142°-143° sous 18^{mm}, 5 et à 263° sous 724^{mm}, en se décomposant légèrement.

Analyse :

Matière.....	0,2356
CO ²	0,6517
H ² O.....	0,2120

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²² O ² .
C.....	75,44	75,67
H.....	10,00	9,91

On a, en outre,

$$d_4^{19} = 0,944, \quad n_D^{19} = 1,484, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 67,27.$$

Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$ avec trois doubles liaisons et $2O''$:

$$R_m = 67,67.$$

C'est donc bien l'acétal de l'aldéhyde *p*-cuminique, comme le montre d'ailleurs sa facile transformation en cette dernière par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique dilué.

L'acétal de l'aldéhyde *p*-cuminique n'avait pas encore été décrit.

Pour saponifier l'acétal, il suffit de le chauffer pendant 1 heure à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, avec trois ou quatre fois son volume d'acide chlorhydrique 5 N.

On agite l'huile surnageante avec du bisulfite de soude à 36° B. La combinaison bisulfitique se sépare sous forme cristalline au bout de quelques heures, on l'essore, on la lave avec de l'éther, puis on la décompose par distillation avec une solution aqueuse de carbonate de sodium. On isole l'aldéhyde sous la forme d'un liquide mobile, à odeur caractéristique, bouillant à 110° sous 14^{mm}. Cette aldéhyde fournit une semicarbazone cristallisée en belles paillettes blanches miroitantes, fondant instantanément à 222° sur le bloc Maquenne. L'oxydation par le nitrate d'argent et la soude donne un acide fondant à 116°-117°, comme l'acide *p*-cuminique.

L'odeur, le point d'ébullition, l'aspect et les points de fusion des dérivés ci-dessus suffisent à identifier l'aldéhyde obtenue au *p*-cuminal.

Le rendement est de 33 pour 100. Il est plus faible quand on opère la condensation au sein du toluène, chauffé vers 100°, comme l'a conseillé Bodroux (1) pour des synthèses d'aldéhydes par cette méthode, dont il est l'auteur.

L'aldéhyde *p*-cuminique a été préparée synthétiquement jusqu'ici :

1° Par oxydation du chlorure de cumyle par le nitrate de plomb (méthode classique de Lauth et Grimaux) (2);

2° Par condensation de l'oxyde de carbone et du gaz chlorhydrique

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, 1904, p. 585.

(2) *ERRERA, Gazz. chim. ital.*, t. 14, 1884, p. 277.

tion dans le vide, grâce à son point d'ébullition beaucoup plus élevé.

Pratiquement, il suffit de traiter l'acide *p*-cuménylglyoxylique brut, obtenu comme je l'ai dit précédemment, par un excès d'aniline, de chauffer tant qu'il se dégage du gaz carbonique et de l'eau, puis d'éliminer l'aniline par distillation dans le vide. On dissout le résidu du ballon dans de l'acide sulfurique à 25 pour 100, et l'on chauffe quelque temps au bain-marie. On dilue le mélange de deux fois son volume d'eau, on extrait avec de l'éther, qui après distillation laisse l'aldéhyde. Il suffit de rectifier cette dernière sous pression réduite pour l'avoir pure. Le rendement est voisin de la théorie.

L'aldéhyde a été identifiée comme précédemment.

En définitive, on obtient aisément, par cette méthode, 1^{kg} d'aldéhyde *p*-cuminique pure à partir de 1^{kg} d'alcool isopropylique industriel (petrohol), ce qui en abaisse tellement le prix de revient qu'il est permis d'espérer que l'aldéhyde naturelle disparaîtra devant le produit synthétique.

**Condensation avec le sulfite dibutylique.
Synthèse de la *p*-*p'*-diisopropylphénylsulfinone.**

Comme je l'ai dit au précédent Chapitre, la recherche d'un mode d'introduction pratique du radical isopropyle dans la molécule des composés organiques, m'a conduit à étudier l'action de nouvelles classes de composés sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes, notamment celle des sulfites alcooliques.

Il était à prévoir que ces composés réagiraient sur les magnésiens d'une manière analogue à celle du chlorure de thionyle, déjà élucidée par MM. V. Grignard et L. Zorn ⁽¹⁾, c'est-à-dire permettraient d'obtenir des sulfinones. J'ai vérifié qu'il en était bien ainsi ⁽²⁾.

J'ai utilisé pour cela le sulfite dibutylique normal. J'ai préféré ce réactif aux sulfites de méthyle et d'éthyle, parce que l'alcool butylique normal du commerce, pratiquement anhydre, présente sur les alcools méthylique et éthylique absolus l'avantage : 1^o d'un prix deux fois moindre environ, qui compense l'inconvénient du

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sci.* t. 150, 1910, p. 1177.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. 178, 1924, p. 1826.

poids moléculaire plus élevé; 2° d'une solubilité très faible dans les liqueurs aqueuses, qui permet de le récupérer facilement et presque sans perte.

Le sulfite butylique normal n'avait pas encore été décrit. Seul, à ma connaissance, M. Ch. Langlade, directeur du Laboratoire des établissements Bergougnan l'avait eu entre les mains, en 1918 (communication privée), mais ce chimiste n'ayant ni analysé, ni déterminé les constantes, ni fixé le rendement de la préparation, je décrirai brièvement celle-ci.

SULFITE DIBUTYLIQUE : $\text{SO} (\text{O C}^4 \text{H}^9)^2$. — A une molécule de chlorure de soufre chauffée au bain-marie au voisinage de 100° , on ajoute goutte à goutte 1^{mol} , 1 d'alcool butylique normal.

La réaction est assez vive. Il distille du chlorure de butyle, et il se dégage rapidement et régulièrement un mélange gazeux d'acide chlorhydrique, d'anhydride sulfureux et d'hydrogène sulfuré. La réaction est donc fort complexe.

Lorsqu'elle est terminée, le contenu du ballon s'est partagé en deux couches : la couche supérieure, de couleur jaune d'or, contient le produit cherché. La couche inférieure, colorée en jaune rougeâtre, est pâteuse et renferme du soufre. On décante et l'on fractionne dans le vide la couche supérieure. Trois tours de rectification fournissent le sulfite sous la forme d'un liquide incolore, à odeur assez agréable, devenant jaune brun très clair au bout de quelques mois en se décomposant légèrement.

Il bout à 230° (corr.) en se décomposant très légèrement (faible odeur de SO^2) et à 111° sous 15^{mm} sans décomposition.

Le rendement est d'environ 65 pour 100.

Analyse :

Matière.....	0,1618
$\text{SO}^4 \text{Ba}$	0,1936

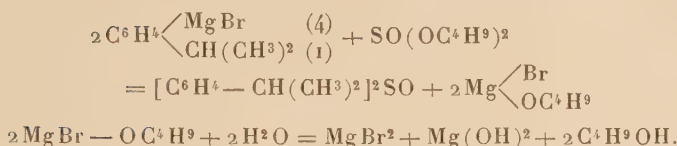
d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $\text{SO}^3 (\text{C}^4 \text{H}^9)^2$.
S.....	16,43	16,51

On a, en outre,

$$d_4^{20} = 1,000, \quad n_D^{20} = 1,435.$$

Action sur le magnésien du *p*-bromocumène



Au magnésien préparé avec 0^{mol}, 25 de réactifs, on ajoute goutte à goutte, 48^g de sulfite dibutylique. La réaction est assez vive au début. L'éther cesse de bouillir lorsque les deux tiers environ du réactif ont été ajoutés. Il ne se produit pas de précipité. Après traitement ordinaire, on obtient par distillation : de l'alcool butylique, du cumène et du sulfite inaltéré. Il reste alors dans le ballon un sirop brun jaune épais, qui, au bout de 5 jours, se prend spontanément en une masse de couleur marron que l'on écrase sur une assiette poreuse. On obtient ainsi une poudre blanche que l'on fait cristalliser dans la ligroïne qui la dissout beaucoup mieux à chaud qu'à froid. Les cristaux fondent à 88°. Une seconde cristallisation fournit des tables incolores, fusibles à 89°.

Analyse. — 1° Pour C et H :

Matière.....	0,1950
CO ²	0,5419
H ² O... ..	0,1351

2° Pour S :

Matière.....	0,1843
SO ⁴ Ba.....	0,1497

d'où, en centièmes,

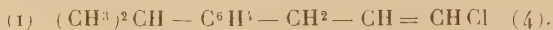
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ²² SO.
C.....	75,80	75,52
H.....	7,70	7,69
S.....	11,16	11,20

La *pp'*-diisopropylphénylsulfinone était inconnue à ce jour.
Le rendement est de 50 pour 100.

pp'-DIISOPROPYLPHÉNYLSULFONE : $[(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{C}^6\text{H}^4]^2\text{SO}^2$. —
On dissout de la *pp'*-diisopropylphénylsulfinone dans de l'acide

acétique cristallisable. On ajoute à la solution la quantité théorique de permanganate de potassium pulvérisé, on chauffe quelque temps au bain-marie, en agitant, on étend d'eau, on extrait à l'éther, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau. On distille enfin l'éther au bain-marie. Il reste dans le ballon une huile jaunâtre qui se prend rapidement en une masse cristalline blanche. Une première cristallisation dans l'alcool donne des cristaux fusibles à 94° , une seconde à 104° , une troisième à 109° . Le point de fusion ne s'élève plus alors par recristallisation dans l'alcool. C'est le point de fusion connu de la *pp'*-diisopropylphénylsulfone.

**Condensation avec le dichloro-1.3-propène.
Synthèse de l' ω -chlorallyl-*p*-isopropylbenzène.**

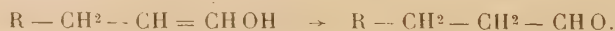


La nature et l'intensité du parfum de l'aldéhyde *p*-cuménacétique que je décrirai dans le Chapitre suivant, m'ont engagé à préparer une série d'aldéhydes nouvelles à noyau *p*-cyménique. La difficulté d'obtention, par les procédés connus, des homologues de la thymylaldéhyde, elle-même inconnue, m'a conduit à imaginer la méthode de préparation suivante ⁽¹⁾ :

Lorsqu'on traite, au sein du toluène, chauffé vers 100° , une combinaison organomagnésienne mixte par une quantité équimoléculaire de dichloro-1.3-propène ⁽²⁾, il se produit une double décomposition, conformément à l'équation



L'éther chloré de l'alcool vinylique substitué, ainsi obtenu, donne, comme on sait, par sa ponification, l'aldéhyde $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ par suite de l'isomérisation :

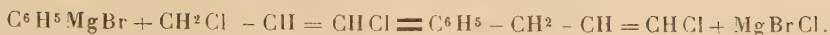


Aucun composé du type $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CHCl}$ n'étant connu à l'heure actuelle, en série aromatique, je décrirai ci-dessous les faits expérimentaux qui m'ont permis de poser l'équation précédente.

⁽¹⁾ Pli cacheté, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 35, 1924, p. 669.

⁽²⁾ Le dichloréthylène ne réagit pas, dans ces conditions.

Synthèse de l' ω -chlorallylbenzène.



On prépare une solution étherée de bromure de phénylmagnésium à partir d'une molécule de réactifs. On y ajoute 500^{cm}³ de toluène sec et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'éther. On introduit alors, goutte à goutte, dans le ballon, en agitant mécaniquement, et en cessant de chauffer, une molécule de dichloro-1.3-propène ⁽¹⁾. La double décomposition se produit aussitôt. Elle est assez exothermique pour faire distiller, non seulement l'éther combiné du magnésien, mais encore, si l'on ajoute le réactif assez vite, une bonne partie du toluène. La coloration brune du magnésien fait bientôt place à une teinte blanche, due au Mg Br Cl, insoluble dans la liqueur, qui prend naissance dans la réaction. Il est prudent, sinon indispensable d'agiter mécaniquement la masse, pour éviter d'une part les soubresauts très violents qui se produisent quand une certaine quantité de Mg Br Cl s'est insolubilisée et, d'autre part, pour amener les réactifs en contact parfait. Lorsque la réaction est terminée, le contenu du ballon se partage par le repos en une couche inférieure cristalline, d'un blanc pur, qui occupe les trois quarts environ du volume de la masse, surmontée d'une couche de liquide jaunâtre. On ajoute d'un seul coup 400^g environ de glace pilée. La dissolution du Mg Br Cl anhydre s'effectue avec bruissement et fort dégagement de chaleur. On obtient alors deux couches : la couche inférieure, aqueuse, est presque limpide, ce qui donne à penser que la double décomposition a dû être presque totale. Il suffit en tout cas d'acidifier par une faible quantité d'acide dilué pour obtenir deux couches limpides. La solution toluénique est décantée, lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau, séchée et fractionnée sous pression réduite. On isole très aisément un liquide incolore, à odeur benzénique pénétrante, qui bout à 97° sous 18^{mm} et à 212°-214° (corr.) sans décomposition.

Le rendement est à peu près théorique.

⁽¹⁾ Ce composé s'obtient aisément, avec un rendement d'environ 75 pour 100 par réaction à chaud, de l'oxychlorure de phosphore (2^{mol}) sur la dichlorhydrine de la glycérine (3^{mol}). (HILL et FISCHER, *Am. chem. Soc.*, t. 44, 1922, p. 2582.

Analyse. — 1° Pour C et H :

Matière.....	0,2010
CO ²	0,5225
H ² O.....	0,1074

2° Pour Cl, par la méthode de Carius, le procédé de Baubigny et Chavanne ne convenant pas :

Matière.....	0,1671
Ag Cl.....	0,1560

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ⁹ Cl.
C.....	70,90	70,82
H.....	5,94	5,90
Cl.....	23,10	23,27

On a, en outre,

$$d_{4}^{20} = 1,073, \quad n_D^{20} = 1,545, \quad \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d} = 44,93.$$

Calculé pour C⁹H⁹Cl avec quatre doubles liaisons :

$$R_m = 44,56.$$

DÉRIVÉ DIBROMÉ : C⁶H⁵ — CH² — CH Br — CH Br Cl. — J'ai dissous 10^g d' ω -chlorallylbenzène dans 50^g de chloroforme, et, à cette solution refroidie, j'ai ajouté peu à peu la quantité théorique de brome (Br²) dissoute dans 2 parties de chloroforme. Le mélange se décolore peu à peu et prend à la fin une teinte jaunâtre. On distille le chloroforme et l'on rectifie le résidu, coloré en rouge, sous pression réduite. Il distille un liquide bouillant sans décomposition à 160° sous 12^{mm}. Le dérivé dibromé constitue une huile jaune pâle, douée d'une curieuse odeur d'iodoforme.

Analyse (par la méthode de Baubigny et Chavanne) :

Matière.....	0,2037
Ag Cl + Ag Br.....	0,3365

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ⁹ Br ² Cl.
Br.....	50,76	51,20

On a, en outre,

$$d_4^{10} = 1,727, \quad n_D^{10} = 1,611, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 62,82.$$

Calculé pour $C^9 H^9 Cl Br^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 60,56.$$

CONSTITUTION DU COMPOSÉ $C^9 H^9 Cl$. — Des deux composés de formule $C^9 H^9 Cl$ susceptibles de prendre naissance dans l'action du dichloro-1.3-propène sur le bromure de phénylmagnésium, l'un est le chlorure de cinnamyle



l'autre, l' ω -chlorallylbenzène, inconnu à ce jour,



On sait que l'halogène est beaucoup plus mobile dans le bromure d'allyle que dans le bromure de vinyle par exemple.

On pouvait ainsi prévoir que dans le dichloro-1.3-propène, l'atome de chlore en position 3 serait plus labile qu'en position 1 et, par suite, participerait seul à la double décomposition, en formant de l' ω -chlorallylbenzène. Le fait que le rendement en dérivé $C^9 H^9 Cl$ ne varie pas lorsque au lieu d'introduire le dichloro-1.3-propène dans le magnésien on fait l'inverse, vient à l'appui de cette prévision, car le chlorure de cinnamyle eût dû, en présence d'un excès de magnésien, se transformer partiellement en carbure



et abaisser d'autant le rendement en composé $C^9 H^9 Cl$ ⁽¹⁾.

Les observations suivantes sont plus décisives :

1° Au point de vue physiologique, l'odeur du chlorure de cinnamyle est moins intense et plus agréable que celle du produit $C^9 H^9 Cl$ obtenu.

2° Au point de vue physique, les points d'ébullition et les densités

(1) BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 841, et TIFFENEAU *C. R. Acad. Sci.*, t. 139, p. 481.

des deux composés sont très différents : alors que j'ai trouvé

$$\text{Éb}_{18} = 97^{\circ}, \quad d_4^{14} = 1,073,$$

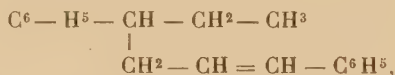
la littérature indique pour le chlorure de cinnamyle :

$$\begin{aligned} \text{Éb}_{18} &= 120^{\circ}, & \text{Éb}_{22} &= 125^{\circ}-126^{\circ}, & d_4^{15} &= 1,101 \quad (1); \\ \text{Éb}_{12} &= 116^{\circ}-117^{\circ} \quad (2); & \text{Éb}_{22} &= 125^{\circ}-126^{\circ} \quad (3). \end{aligned}$$

3° Au point de vue chimique, le chlorure de cinnamyle se combine avec le brome en donnant un dibromure qui cristallise dans l'alcool en feuillets très brillants, incolores, fusibles à 104°-105° (4), absolument différent du dérivé dibromé liquide que j'ai préparé. De plus, le chlorure de cinnamyle réagit sur le magnésium (5), en donnant deux carbures : le 1.6-diphénylhexasadiène-1.5,

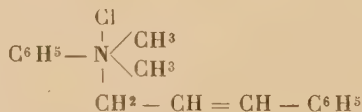


fusible à 82°, et le 1.4-diphénylhexasène-1 :



liquide bouillant à 190° sous 11 mm.

Mélangé enfin avec une proportion équimoléculaire de diméthylaniline, le chlorure de cinnamyle se transforme au bout de quelques jours en une masse vitreuse, déliquescante, de chlorure de diméthylphénylcinnamylammonium :



avec lequel on peut obtenir aisément, soit du phénate de cinnamyle, cristallisé en lamelles blanches fusibles à 62°, soit des enlevages rouge orangé sur tissu teint en indigo (6).

(1) KLAGES et KLENK, *D. ch. G.*, t. 39, 1906, p. 2552.

(2) RUPE et BURGİN, *D. ch. G.*, t. 43, 1910, p. 172.

(3) SLOÏM, *Thèse de Clermont-Ferrand*, 1923, p. 60.

(4) KLAGES et KLENK, *loc. cit.*

(5) RUPE et BURGİN, *loc. cit.*

(6) SLOÏM, *loc. cit.*

Le composé $C^9 H^9 Cl$ que j'ai obtenu ne donnant aucune de ces réactions, j'en conclus que j'ai affaire à l' ω -chlorallylbenzène.

Ce composé résiste opiniâtrement à la saponification : il se retrouve, en effet, inaltéré après plusieurs heures de chauffage en tube scellé, poussé jusqu'à 200° , avec de l'eau et de la litharge.

Chauffé par contre au reflux, vers 130° - 135° , avec trois molécules, de potasse caustique en morceaux et son poids d'alcool absolu, il se transforme rapidement et quantitativement en un liquide incolore à odeur douce, balsamique, bouillant à 127° - 128° sous 22^{mm} .

Analyse :

Matière.....	0,1084	0,3539
CO ²	0,3259	1.066
H ² O.....	0,0851	0,2739

d'où, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O.
	I.	II.	
C.....	82,0	82,15	81,5
H....	8,72	8,60	8,64

On a, en outre,

$$d_4^{15} = 0,970, \quad n_D^{15} = 1,547, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 52,96.$$

Calculé pour C¹¹ H¹⁴ O avec quatre doubles liaisons :

$$R_m = 51,15.$$

Mis à bouillir avec deux parties d'acide sulfurique au cinquième, ou bien chauffé pendant quelques heures à 140° avec de l'acide sulfurique à 1 pour 100, le produit C¹¹ H¹⁴ O précédent se transforme en une huile épaisse, de couleur marron, à odeur rappelant la cannelle avec laquelle je n'ai pu obtenir jusqu'ici ni combinaison bisulfite, ni semicarbazone. J'ai pensé tout d'abord avoir affaire à un produit de polymérisation sous l'influence de l'acide, de l'aldéhyde hydrocinnamique qui aurait dû prendre naissance par isomérisation de l' ω -éthoxyallylbenzène



formé par substitution au chlore de l' ω -chlorallylbenzène du groupe-ment éthoxy O C² H⁵ sous l'influence de la potasse alcoolique.

Mais, on sait, d'après Grimaux, que les dérivés *arylallylés*, chauffés avec une solution alcoolique de potasse, s'isomérisent en *isoallylés*, par migration de la double liaison :

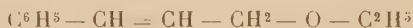


Il était probable que cette transformation avait eu lieu ici, et que le dérivé $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}$ préparé devait posséder la constitution :

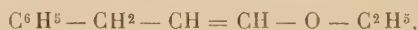


et constituer par suite l'oxyde mixte d'éthyle et de cinnamyle.

Or, Klages et Klenk (*loc. cit.*) ont obtenu ce produit en chauffant en tube scellé du chlorure de cinnamyle avec de la potasse alcoolique. Ils lui attribuent le point d'ébullition sous la pression ordinaire de 231° , qui concorde avec le mien. Pour trancher la question, j'ai soumis le produit, en solution hydroalcoolique, à l'oxydation par le permanganate de potassium concentré. Il se développe aussitôt, par agitation à froid, une odeur intense d'aldéhyde benzoïque, et lorsque l'oxydation est achevée, on isole avec la plus grande facilité de l'acide benzoïque fondant à 120° , ce qui fixe la constitution de l'éther-oxyde, qui doit se formuler :

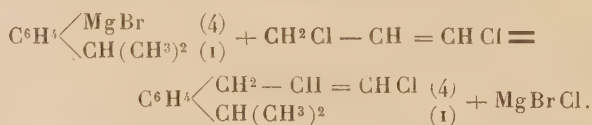


et non



puisque l'oxydation de ce dernier composé aurait fourni de l'acide phénylacétique fusible à 76° .

6-CHLORALLYL-*p*-ISOPROPYLPHÉNYLBENZÈNE :



La condensation s'effectue exactement comme pour le bromure de phénylmagnésium. La couche toluénique qui se sépare après addition de glace et d'une petite quantité d'acide est colorée en jaune brun et possède une fluorescence verte.

Le fractionnement dans le vide fournit, après élimination du solvant : 1^o du cumène, 2^o une fraction passant de 140° à 160° sous 30^{mm}, colorée en rouge pelure d'oignon, et 3^o un résidu.

La fraction n° 2 donne, après rectification, un liquide incolore qui bout à 146° sous 30^{mm} et à 255°-257° sous 720^{mm}. Ce liquide est doué d'une odeur de carotte. Il jaunit à la longue.

Analyse. — 1° Pour C et H :

Matière.....	0,3124
CO ²	0,8500
H ² O.....	0,2179

2° Pour Cl, par la méthode de Carius :

Matière.....	0,1900
Ag Cl.....	0,1395

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ Cl.
C.....	74,21	74,03
H.....	7,75	7,71
Cl.....	18,16	18,23

On a, en outre,

$$d_4^{20} = 1,019, \quad n_D^{20} = 1,532, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 59,1.$$

Calculé pour C¹² H¹⁵ Cl avec quatre doubles liaisons :

$$R_m = 58,4.$$

DÉRIVÉ DIBROMÉ. — J'ai préparé ce dérivé exactement comme celui de l' ω -chlorallylbenzène. Il se dégage ici un peu d'acide bromhydrique au cours de l'opération. La rectification dans le vide fournit le produit cherché sous la forme d'une huile jaunâtre, à odeur douce, aromatique, bouillant à 186°-187° sous 12^{mm}.

Analyse (méthode de Baubigny et Chavanne) :

Matière.....	0,2136
Ag Cl + Ag Br.....	0,3142

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ Br ² Cl.
Br.....	45,36	45,14

On a, en outre,

$$d_4^{20} = 1,580, \quad n_D^{20} = 1,587, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 75,1.$$

Calculé pour $C^{12}H^{15}Br^2Cl$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 74,4.$$

OXYDE MIXTE D'ÉTHYLE ET DE *p*-ISOPROPYLCINNAMYLE :



On chauffe au reflux, à 130°-135°, un mélange de 35^g de dérivé chloré $C^{12}H^{15}Cl$, de 22^g d'alcool absolu et de 32^g de potasse caustique en morceaux. Le liquide devient orangé au bout de peu de temps et prend l'odeur de l'oxyde mixte d'éthyle et de cinnamyle. On en isole facilement l'éther-oxyde cherché sous la forme d'un liquide incolore, à odeur agréable et tenace, qui bout à 156° sous 24^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2158
CO ²	0,6497
H ² O.....	0,1911

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O$.
C.....	82,12	82,35
H.....	9,84	9,80

On a, en outre,

$$d_4^{6,b} = 0,974, \quad n_D^{6,b} = 1,537, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 65,4.$$

Calculé pour $C^{14}H^{20}O$ avec quatre doubles liaisons :

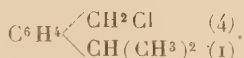
$$R_m = 65,0.$$

Je n'ai pas poussé plus avant pour l'instant l'étude des dérivés de l' ω -chlorallyl-*p*-isopropylbenzène, me réservant d'y revenir dans un travail d'ensemble qui nécessitera vraisemblablement de nombreuses années pour être mené à bonne fin.

CHAPITRE III.

SYNTHÈSES AU MOYEN DU CHLORURE DE CUMYLMAGNÉSIUM.

CHLORURE DE CUMYLE :



Quatre procédés de préparation de ce composé ont été proposés jusqu'ici :

1^o *Éthérification de l'alcool p-cuminique par l'acide chlorhydrique.*

— Le rendement est théorique (1), le chlorure obtenu est pur, mais le prix de revient est absolument prohibitif.

2^o *Condensation du cumène avec Cl. CH² — O — CH³ en présence de Sn Cl⁴ (2).* — Ici encore, le prix de revient est trop élevé.

3^o *Chloruration directe du p-cymène bouillant (3).* — Ce procédé est séduisant de prime abord, car le p-cymène est récupéré en abondance, depuis un petit nombre d'années, dans la fabrication de la pâte de bois au bisulfite, en Scandinavie, aux États-Unis et au Canada. Le produit brut, renfermant 75 pour 100 environ de p-cymène, est appelé « spruce turpentine ». On estime de 3 millions (4) à 7 millions (5) de litres la quantité susceptible d'être recueillie annuellement aux États-Unis et au Canada. Ce p-cymène a trouvé peu d'emplois. Il est par suite fort bon marché. Malheureusement, l'action du chlore sur le carbure bouillant fournit un mélange inséparable de trois cymènes monochlorés isomères, dans lequel le chlorure de cumyle est prédominant.

La méthode ne donne donc pas un produit pur, en outre le rendement est peu élevé.

(1) NORRIS et MULLIKEN, *Am. chem. Soc.*, t. 42, 1920, p. 2093.

(2) SOMMELET, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 15, 1914, p. 443.

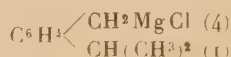
(3) ERRERA, *Gazz. chim. ital.*, t. 14, 1884, p. 277.

(4) SCHORGER, *J. Ind. Eng. chem.*, t. 10, 1918, p. 258.

(5) HERTY, *Ibid.*, t. 10, 1918, p. 4.

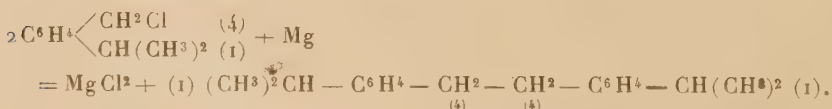
4° Condensation du cumène avec le trioxyméthylène et l'acide chlorhydrique, en présence de chlorure de zinc fondu (1). — J'ai décrit longuement la préparation au Chapitre I. On peut partir soit du cumène préparé à partir de l'alcool isopropylique, ce qui me semble nettement préférable, soit du cumène obtenu par destruction du cymène de « spruce turpentine » par le chlorure d'aluminium, en solution benzénique (2). Par son rendement élevé et par le bon marché des agents de condensation qu'il met en œuvre, ce procédé de préparation du chlorure de cumyle pur est seul à retenir.

Préparation du chlorure de cumylmagnésium.



On opère comme pour les magnésiens connus, mais en catalysant au début par addition de quelques gouttes de brome sec qui amorce la réaction immédiatement et énergiquement à froid. Il est ici nécessaire d'agiter mécaniquement pendant toute la durée de l'opération, car le chlorure de cumylmagnésium n'est que partiellement soluble dans l'éther et se dépose sur la tournure de magnésium sous forme d'une masse pâteuse vert jaunâtre qui isole le métal et ralentit ou même empêche la combinaison avec le chlorure de cumyle. La couleur du magnésien est vert bleuâtre, parfois grisâtre. Il est remarquable qu'en série cyclique tous les magnésiens du type bromure de phénylmagnésium soient noirâtres et ceux du type chlorure de benzylmagnésium vert bleuâtre, ou vert jaunâtre.

Le bilan de la réaction est fourni par l'analyse immédiate du produit de la décomposition par l'eau. On recueille à la distillation du *p*-cymène et du dicumyle engendré par la réaction secondaire :



En opérant avec une molécule de chlorure de cumyle et un atome de magnésium (durée de la préparation : une heure et demie), on

(1) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 33, 1923, p. 313.

(2) BÆDTKER et HALSE, *Ibid.*, 4^e série, t. 19, 1916, p. 444.

recupère 15 pour 100 environ du métal, on recueille 27^g de dicumyle exigeant pour sa formation 2^g, 4 environ de magnésium et 100^g environ de *p*-cymène, ce qui prouve que 75 pour 100 du chlorure de cumyle mis en œuvre ont été transformés en magnésien.

Le dicumyle qui reste dans le ballon après distillation du *p*-cymène cristallise par refroidissement. On le purifie par rectification sous pression réduite, ou après l'avoir étendu sur plaque poreuse, par cristallisation dans l'alcool dans lequel il est très soluble à chaud et beaucoup moins à froid. On l'obtient alors sous la forme d'une masse cristalline blanc d'argent, ou en larges feuillets minces transparents, brillants, fusibles à 58°.

Le dicumyle bout sans décomposition vers 350° à la pression ordinaire, et à 210°-211° sous 19^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,1800
CO ²	0,5942
H ² O.....	0,1590

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ .
C....	90,04'	90,22
H....	9.82	9.77

L'ébullioscopie dans le benzène, par la méthode de Landsberger m'a donné :

Matière.....	1,658
Benzène.	11,587
Élévation du point d'ébullition.....	1°/48

d'où

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ .
Poids moléculaire.....	258	266

Le dicumyle a été préparé déjà par Cannizzaro et Rossi ⁽¹⁾, en traitant le chlorure de cumyle de l'alcool *p*-cuminique par le sodium. Ces auteurs ne donnent pas de point de fusion.

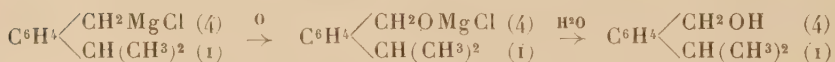
Remarque. — Lorsqu'on emploie du chlorure de cumyle pur préparé à partir du cumène par la méthode de M. G. Blanc (*loc. cit.*), on ne

(¹) *Lieb. Ann. ch.*, t. 121, p. 251.

recueille dans la décomposition par l'eau du magnésien que les produits que je viens de décrire. Il n'en est pas de même lorsqu'on utilise le chlorure de cumyle d'Errera (*loc. cit.*), comme j'ai dû le faire, au cours des expériences résumées dans ma Note à l'Académie des Sciences (t. 177, 1923, p. 195). Les rendements sont diminués, car on recueille en outre des produits précédents une petite quantité de cymène monochloré, à chlore fixé sans doute sur le noyau (on sait que le chlorobenzène, par exemple, ne donne pas de magnésien), et un peu du carbure $C^{20}H^{24}$ décrit par Errera, caractérisé par les solutions rouges à fluorescence verte intense qu'il fournit avec l'éther, le benzène et le chloroforme, et par son insolubilité dans l'alcool qui le précipite de sa solution éthérée sous la forme d'une poudre jaune grisâtre, amorphe, fusible à 90° . C'est probablement à la présence de ce carbure qu'est dû le fait que le dicumyle brut recueilli ne se solidifie pas et reste sous la forme d'une huile jaune pâle. Le carbure $C^{20}H^{24}$ ne se solidifie plus en effet par refroidissement, quand il a été fondu : il faut pour cela le redissoudre dans l'éther et l'y précipiter avec de l'alcool.

Toutes les condensations décrites dans ce Chapitre ont été effectuées avec du chlorure de cumyle pur de M. G. Blanc.

Condensation avec l'oxygène. Synthèse de l'alcool *p*-cuminique.



On fait barboter dans la suspension éthérée d'une molécule de chlorure de cumylmagnésium un courant assez rapide d'oxygène sec, en agitant mécaniquement. L'oxygène se fixe sur le magnésien avec un dégagement de chaleur notable. On obtient peu à peu une masse pâteuse blanchâtre, qu'on décompose par de l'acide chlorhydrique dilué, en refroidissant soigneusement. On décante la couche éthérée, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau, on sèche, on distille l'éther au bain-marie, puis on fractionne le résidu sous pression réduite. Il passe d'abord un peu de cymène puis on recueille à part la fraction 130° - 150° sous 20^{mm} , il reste dans le ballon du dicumyle qui cristallise par refroidissement. On rectifie la fraction précédente. L'alcool passe avec une grande fixité à 140° sous 20^{mm} . C'est une huile incolore, à odeur douce, aromatique, bouillant à 246° (corrigé).

Analyse :

Matière...	0,2257
CO ²	0,6601
H ² O ..	0,1909

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C.....	79,77	80,0
H.....	9,40	9,33

On a, en outre,

$$d_1^{14} = 0,983, \quad n_D^{14} = 1,528, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 46,99.$$

Calculé pour C¹⁰H¹⁴O avec trois doubles liaisons et O'' :

$$R_m = 46,99.$$

Le rendement net est de 80 à 90%, soit 53 à 60 pour 100 de la théorie et 71 à 80 pour 100 si l'on rapporte au chlorure de cumylmagnésium entré en réaction.

L'alcool *p*-cuminique a été préparé exclusivement jusqu'ici en traitant l'aldéhyde *p*-cuminique du cumin par la potasse alcoolique (réaction de Cannizzaro). Le prix de revient de cet alcool ne doit pas être inférieur à 3000^{fr} le kilogramme. Il n'est pas surprenant, dans ces conditions, que la littérature ne fasse mention que d'un tout petit nombre de dérivés de l'alcool *p*-cuminique.

J'ai essayé, en collaboration avec M. Voilhes, de saponifier le chlorure de cumyle dans les conditions usitées pour le chlorure de benzyle. Le rendement en alcool *p*-cuminique a toujours été faible.

Par son exécution facile, par son rendement élevé et par la pureté remarquable de l'alcool obtenu, le procédé de préparation synthétique à partir du chlorure de cumylmagnésium remplacera sans aucun doute le procédé classique.

On obtient, à partir de 1^{kg} d'alcool isopropylique industriel à 91 pour 100 (petrohol), 660^g d'alcool *p*-cuminique dix fois moins coûteux environ que celui dérivé du cumin.

Éthers *p*-cumyliques.

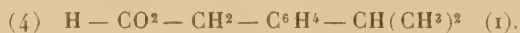
Il n'est fait mention, dans la littérature, que de l'acétate de cumyle, et encore à titre de communication privée de O. Widman (Dictionnaire

de Beilstein). Les anomalies de réfraction moléculaire observées pour la série des éthers de l'acide *p*-cuminique et l'emploi en parfumerie et en thérapeutique des éthers benzyliques rendaient intéressante la préparation de la série des éthers *p*-cumyliques. La possession d'une méthode économique et aisée de préparation de l'alcool *p*-cuminique m'a permis de préparer les éthers cumyliques des acides organiques les plus usuels.

A l'exception du formiate, de l'acétate, du benzoate et du *p*-cuminate de cumyle, j'ai obtenu ces éthers par le très pratique procédé d'éthérification de Senderens et Aboulenc ⁽¹⁾, applicable comme on sait aux acides gras et à ceux des acides aromatiques dont le carboxyle est séparé du noyau.

On chauffe au bain-marie, pendant quelque temps, un mélange équimoléculaire d'alcool *p*-cuminique et de l'acide à éthérifier avec de l'acide sulfurique concentré, employé à la dose de 4 pour 100 du poids de l'alcool. Les rendements sont excellents.

FORMIATE DE CUMYLE :



J'ai tenté de préparer cet éther au moyen de l'anhydride mixte acétoformique de Béhal ⁽¹⁾.

On introduit peu à peu 5^g d'acide formique pur dans 11^g, 2 d'anhydride acétique contenu dans un ballon plongeant dans de l'eau glacée. On laisse revenir à la température du laboratoire, et l'on chauffe ensuite jusqu'à 50°. On laisse refroidir, et l'on ajoute peu à peu 15^g d'alcool *p*-cuminique. Dès que l'addition est faite, on chauffe à 50° pendant quelques heures, puis on traite par l'eau, on lave avec du carbonate de soude, puis avec de l'eau, on sèche et l'on distille.

On recueille ainsi un liquide incolore, bouillant nettement à 120° sous 12^{mm}, à odeur douce, assez faible, rappelant à la fois celle de l'alcool *p*-cuminique et de l'acétate de cumyle.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 13, 1913, p. 586.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 23, 1900, p. 745.

Analyse :

Matière.....	0,2347
CO ²	0,6584
H ² O.....	0,1896

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour		
		C ¹⁰ H ¹⁴ O.	C ¹¹ H ¹⁴ O ² .	C ¹² H ¹⁶ O ² .
C.....	76,51	80,00	74,1	75,00
H.....	8,98	9,33	7,86	8,33

On a, en outre,

$$d_4^{25} = 1,008, \quad n_D^{25} = 1,519, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 53,6.$$

$$\text{Calculé } R_m \text{ pour } \begin{cases} \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}..... & 46,3 \\ \text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2..... & 51,6 \\ \text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^2..... & 56,24 \end{cases}$$

Il résulte de toutes ces données que l'éther formique présumé est en réalité un mélange d'alcool *p*-cuminique et d'acétate de cumyle. L'essai est donc négatif.

ACÉTATE DE CUMYLE :



On chauffe au réfrigérant ascendant un mélange d'alcool avec une partie et demie d'anhydride acétique. La réaction s'emballe au début. Le rendement est quantitatif.

L'acétate de cumyle est un liquide incolore, d'odeur très agréable, qui bout à 136° sous 16^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,1996
CO ²	0,5475
H ² O.....	0,1500

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C.....	74,82	75,00
H.....	8,35	8,33

On a, en outre,

$$d_4^{25} = 0,995, \quad n_D^{25} = 1,497, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 56,47.$$

Calculé pour $C^{12} H^{16} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 56,24.$$

PROPIONATE DE CUMYLE :



Liquide incolore, d'odeur semblable à celle de l'acétate, mais moins intense, qui bout à $142^{\circ}, 5-143^{\circ}, 5$ sous 15^{mm} .

Analyse :

Matière.....	0,2064
CO ²	0,5721
H ² O.....	0,1631

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{16}O^2$.
C.....	75,60	75,72
H.....	8,78	8,73

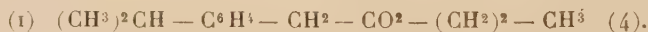
On a, en outre,

$$d_4^{19,5} = 0,985, \quad n_D^{19,5} = 1,500, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 61,49.$$

Calculé pour $C^{13} H^{18} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 60,86.$$

BUTYRATE DE CUMYLE :



Liquide incolore, d'odeur faible, qui bout à $143^{\circ}-144^{\circ}$ sous 15^{mm} .

Analyse :

Matière.....	0,1730
CO ²	0,4827
H ² O.....	0,1418

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$.
C.....	76,10	76,36
H.....	9,11	9,09

On a, en outre,

$$d_4^{17} = 0,982, \quad n_D^{17} = 1,504, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 66,34.$$

Calculé pour $C^{14} H^{20} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 65,48.$$

ISOBUTYRATE DE CUMYLE :



Huile incolore, d'odeur faible, qui bout à 146^0 sous 17^{mm} .

Analyse :

Matière.....	0,2456
CO ²	0,6854
H ² O.....	0,2029

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2$.
C.....	76,11	76,36
H.....	9,15	9,09.

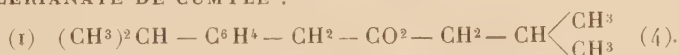
On a, en outre,

$$d_4^8 = 0,983, \quad n_D^8 = 1,506, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 66,4.$$

Calculé pour $C^{14} H^{20} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 65,48.$$

VALÉRIANATE DE CUMYLE :



Huile incolore, douée d'une légère odeur d'acide valérianique, bouillant à 168^0 sous 22^{mm} .

Analyse :

Matière.....	0,1827
CO ²	0,5148
H ² O.....	0,1552

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{22}O^2$.
C.....	76,85	76,92
H.....	9,44	9,40

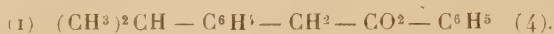
On a, en outre,

$$d_4^{20} = 0,959, \quad n_D^{20} = 1,490, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 70,54.$$

Calculé pour $C^{15} H^{22} O^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 70,10.$$

BENZOATE DE CUMYLE :



On le prépare par la méthode à la pyridine, à partir du chlorure de benzoyle et de l'alcool *p*-cuminique.

C'est une huile incolore, inodore, qui bout à 220° sous 20^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,1543
CO ²	0,4532
H ² O.....	0,0989

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2$.
C.....	80,10	80,32
H.....	7,12	7,09

On a, en outre,

$$d_4^{19} = 1,076, \quad n_D^{19} = 1,555, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 75,75.$$

Calculé pour $C^{17} H^{18} O^2$ avec six doubles liaisons :

$$R_m = 75,73.$$

PHÉNYLACÉTATE DE CUMYLE :



C'est une huile incolore, inodore, qui bout à 222° sous 18^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,1650
CO ²	0,4865
H ² O.....	0,1114

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$.
C.....	80,42	80,60
H.....	7,50	7,46

On a, en outre,

$$d_{\text{D}}^{19,5} = 1,044, \quad n_{\text{D}}^{19,5} = 1,544, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 81,04.$$

Calculé pour $\text{C}^{18} \text{H}^{20} \text{O}^2$ avec six doubles liaisons :

$$R_m = 80,34.$$

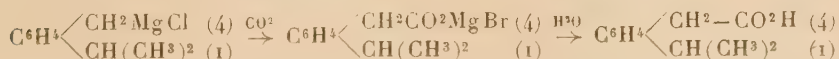
Remarque au sujet des réfractions moléculaires. — De même que pour la série des éthers de l'acide *p*-cuminique, et pour les mêmes raisons, j'ai calculé les valeurs de R_m pour chacun des éthers précédents en adoptant pour incrément de chacun des atomes d'oxygène la valeur 2,211 admise pour l'oxygène de carbonyle. Malgré cela, tous les éthers *p*-cumyloxy possèdent une exaltation de la réfraction moléculaire notable, bien qu'inférieure à celle des éthers *p*-cuminiques, comme le montre le tableau ci-dessous dans lequel ces exaltations ont été consignées.

Acétate de cumyle.....	+0,23
Propionate de cumyle.....	+0,63
Butyrate de cumyle.....	+0,74
Isobutyrate de cumyle.....	+0,90
Valérianate de cumyle.....	+0,44
Benzoate de cumyle.....	+0,02
Phénylacétate de cumyle.....	+0,70

Condensation avec l'anhydride carbonique. Synthèse de l'acide *p*-cuménacétique (acide *p*-isopropylphénylacétique)

Cet acide est connu depuis longtemps sous le nom d'*acide homocuminique*. On l'a préparé jusqu'ici en traitant le chlorure de cumyle par le cyanure de potassium et en saponifiant le nitrile obtenu.

L'acide *p*-cuménacétique se prépare remarquablement bien par la méthode de M. Grignard :



On prépare à la manière habituelle une molécule de chlorure de cumylmagnésium, puis on fait barboter dans la solution étherée un courant assez rapide de gaz carbonique sec, amené par un tube large. On agite mécaniquement et l'on refroidit. La combinaison

de CO^2 et du magnésien s'effectue avec un dégagement de chaleur notable. Le contenu du ballon se transforme peu à peu en une masse visqueuse grise. On décompose par de l'eau acidulée jusqu'à réaction d'acide minéral, on décante la couche étherée, on lave avec un peu d'eau, on sèche, on distille l'éther et l'on rectifie le résidu dans le vide. On peut aussi extraire l'acide de la couche étherée en agitant avec de la soude et en sursaturant par de l'acide chlorhydrique les liqueurs alcalines réunies. L'acide *p*-cuménacétique surnage sous la forme d'une huile épaisse, qu'on reprend par l'éther. On lave avec un peu d'eau pure, sèche, distille l'éther et rectifie le résidu dans le vide.

L'acide *p*-cuménacétique est une huile incolore, douée d'une intense odeur de sueur de cheval. J'ai pu en conserver cinq mois en surfusion. J'en ai profité pour déterminer l'indice et la densité du liquide.

Refroidie dans un mélange glace-sel, cette huile se prend en masse, et les cristaux ne fondent plus lorsqu'ils sont revenus à la température ordinaire.

L'acide *p*-cuménacétique bout sans décomposition à 190° sous 25^{mm} et à 195° sous 30^{mm} .

Le rendement net est de 54 pour 100, le rendement réel de 73 pour 100.

Analyse :

Matière.....	0,2516
CO^2	0,6827
H^2O	0,1791

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2$.
C.....	74,00	74,15
H.....	7,91	7,86

On a, en outre,

$$d_4^{15} = 1,039, \quad n_D^{15} = 1,522, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 52,24.$$

Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2$ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 51,62.$$

Éthers de l'acide *p*-cuménacétique.

Les éthers méthylique et éthylique de cet acide ont été préparés par Fileti et Basso (1). Je les ai préparés à nouveau, afin de fixer leurs constantes, ainsi que les éthers des autres alcools, dont la littérature ne fait pas mention.

Le carboxyle de l'acide *p*-cuménacétique étant séparé du noyau par le groupe CH², l'éthérification s'effectue très aisément et avec d'excellents rendements par le procédé de Senderens et Aboulenc (2).

p-CUMÉNACÉTATE DE MÉTHYLE :



C'est un liquide incolore, d'odeur de chocolat, qui bout à 139° sous 19^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,1752
CO ²	0,4798
H ² O..	0,1324

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C.....	74,70	75,00
H.....	8,40	8,33

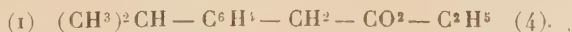
On a, en outre,

$$d_4^{25} = 1,004, \quad n_D^{25} = 1,502, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 56,42.$$

Calculé pour C¹² H¹⁶ O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 56,24.$$

p-CUMÉNACÉTATE D'ÉTHYLE :



C'est un liquide incolore, d'odeur semblable à celle de l'éther méthylique, qui bout à 165° sous 34^{mm}, 5.

(1) *Gazz. chim. ital.*, t. 21, p. 52 et 54.

(2) *SENDERENS et ABOULENC, loc. cit.*

Analyse :

Matière	0,2610
CO ²	0,7225
H ² O	0,2053

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ O ² .
C.....	75,50	75,72
H.....	8,74	8,73

On a, en outre,

$$d_4^{20} = 0,985, \quad n_D^{20} = 1,495, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 60,99.$$

Calculé pour C¹³ H¹⁸ O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 60,86.$$

p-CUMÉNACÉTATE DE PROPYLE :



C'est un liquide incolore, doué d'une odeur plus faible que celle des deux précédents. Il bout à 159° sous 29^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,1928
CO ²	0,5387
H ² O.....	0,1579

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ² .
C.....	76,2	76,36
H.....	9,10	9,09

On a, en outre,

$$d_4^{16} = 0,971, \quad n_D^{16} = 1,495, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 66,07.$$

Calculé pour C¹⁴ H²⁰ O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 65,48.$$

p-CUMÉNACÉTATE D'ISOPROPYLE :



C'est un liquide incolore, d'odeur faible, qui bout à 147° sous 18mm.

Analyse :

Matière.....	0,1433
CO ²	0,4015
H ² O.....	0,1176

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ² .
C.....	76,42	76,36
H.....	9,12	9,09

On a, en outre,

$$d_4^{20} = 0,961, \quad n_D^{20} = 1,487, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 65,83.$$

Calculé pour C¹⁴ H²⁰ O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 65,48.$$

p-CUMÉNACÉTATE DE BUTYLE :



C'est un liquide incolore, d'odeur faible, qui bout à 180° sous 24mm.

Analyse :

Matière.....	0,1602
CO ²	0,4505
H ² O.....	0,1362

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ² .
C.....	76,7	76,92
H.....	9,45	9,40

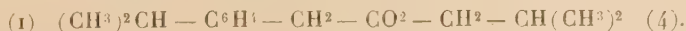
On a, en outre,

$$d_4^{16} = 0,965, \quad n_D^{16} = 1,492, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 70,21.$$

Calculé pour C¹⁵ H²² O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 70,10.$$

p-CUMÉNACÉTATE D'ISOBUTYLE :



C'est un liquide incolore, à peu près inodore, qui bout à 161° sous 17^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2415
CO ²	0,6801
H ² O.....	0,2058

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²² O ² .
C.....	76,81	76,92
H.....	9,47	9,40

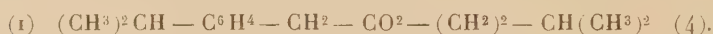
On a, en outre,

$$d_4^{19} = 0,962, \quad n_D^{19} = 1,488; \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 70,07.$$

Calculé pour C¹⁵ H²² O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 70,10.$$

p-CUMÉNACÉTATE D'ISOAMYLE :



Liquide incolore, faiblement odorant, qui bout à 180° sous 19^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2170
CO ²	0,6143
H ² O.....	0,1894

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁴ O ² .
C.....	77,22	77,41
H.....	9,70	9,67

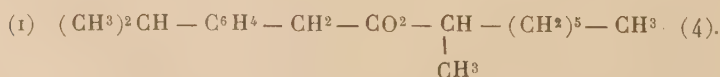
On a, en outre,

$$d_4^{25} = 0,9555, \quad n_D^{25} = 1,489, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 74,90.$$

Calculé pour C¹⁶ H²⁴ O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 74,71.$$

p-CUMÉNACÉTATE DE CAPRYLE :



Huile incolore, à odeur de champignon, bouillant à 199° sous 17^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2345
CO ²	0,6750
H ² O.....	0,2195

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ³⁰ O ² .
C.....	78,51	78,62
H.....	10,4	10,34

On a, en outre,

$$d_4^{21} = 0,929, \quad n_D^{21} = 1,481, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 88,82.$$

Calculé pour C¹⁹H³⁰O² avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 88,57.$$

p-CUMÉNACÉTATE DE BENZYLE :



C'est une huile incolore, inodore, qui bout à 217° sous 15^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,1900
CO ²	0,5562
H ² O.....	0,1286

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O ² .
C.....	79,84	80,60
H.....	7,52	7,46

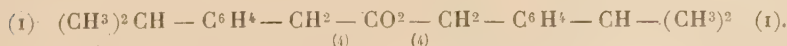
On a, en outre,

$$d_4^{28,5} = 1,055, \quad n_D^{28,5} = 1,550, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 80,95.$$

Calculé pour C¹⁸H²⁰O² avec six doubles liaisons :

$$R_m = 80,34.$$

p-CUMÉNACÉTATE DE CUMYLE :



C'est une huile incolore, inodore, qui bout à 244° sous 18^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,2851
CO ²	0,8467
H ² O.....	0,2160

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹ H ²⁶ O ² .
C.....	81,00	81,29
H.....	8,42	8,39

On a, en outre,

$$d_4^{21} = 1,011, \quad n_D^{21} = 1,534, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 95,32.$$

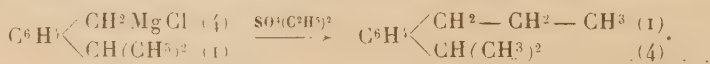
Calculé pour C²⁴H²⁶O² avec six doubles liaisons :

$$R_m = 94,20.$$

Remarque au sujet des réfractions moléculaires. — De même que pour la série des éthers de l'acide *p*-cuminique et pour les mêmes raisons, j'ai calculé les valeurs de R_m pour chacun des éthers précédents en adoptant pour incrément de chacun des atomes d'oxygène la valeur 2,211 admise pour l'oxygène de carbonyle. J'ai consigné dans le tableau ci-dessous les valeurs des exaltations de la réfraction moléculaire pour les éthers *p*-cuménacétiques. Elles sont inférieures à celles des éthers *p*-cuminiques et comparables à celles des éthers *p*-cumyliques :

<i>p</i> -cuménacétate de méthyle.....	+0,18
» d'éthyle.....	+0,13
» de propyle.....	+0,59
» d'isopropyle.....	+0,35
» de butyle.....	+0,11
» d'isobutyle.....	—0,03
» d'isoamyle.....	+0,19
» d'isooctyle.....	+0,25
» de benzyle.....	+0,61
» de cumyle.....	+1,12

Condensation avec le sulfate diéthylique. Synthèse du *p*-isopropylpropylbenzène.



A une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, en suspension dans l'éther, on ajoute, goutte à goutte, en agitant mécaniquement, une demi-molécule de sulfate diéthylique. L'éther bout presque

aussitôt et cette ébullition se maintient pendant toute la durée de l'introduction du réactif.

La masse devient pâteuse. On décompose à la manière habituelle, on distille la moitié de l'éther, on agite ce qui reste de la couche éthérée avec de l'ammoniaque pour décomposer le sulfate d'éthyle qui n'a pas réagi et l'on isole le carbure cherché par des distillations fractionnées, à la colonne Vigreux, sur du sodium, répétées jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant (5 fois).

Le *p*-propylisopropylbenzène est un liquide incolore, mobile, à odeur de cymène, qui bout à 210° sous 731^{mm}.

Analyse :

Matière.....	0,2140
CO ²	0,6956
H ² O.....	0.2163

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ .
C.....	88,65	88,88
H.....	11,23	11,11

On a, en outre,

$$d_4^8 = 0,871, \quad n_D^8 = 1,502, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 54,86.$$

Calculé pour C¹² H¹⁸ avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 54,0.$$

Ce carbure a été préparé pour la première fois par Paterno (1) en faisant agir le chlorure de cumyle sur le zinc éthyle.

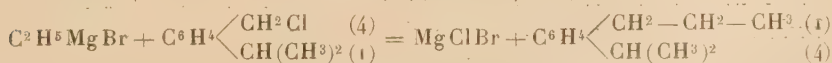
D'après lui

$$\text{Éb}_{764} = 211^{\circ} - 213^{\circ} \quad \text{et} \quad d_4^0 = 0,8713,$$

ce qui concorde parfaitement avec mes déterminations.

Paterno n'obtient que 20^g de carbure pour 220^g de chlorure de cumyle. J'en obtiens 48^g pour la même quantité de chlorure de cumyle.

J'ai essayé d'obtenir le même carbure en faisant réagir le chlorure de cumyle sur le bromure d'éthylmagnésium, au sein du toluène bouillant (réaction de Houben) (2) :



(1) *D. ch. G.*, t. 10, 1877, p. 1746.

(2) *D. ch. G.*, t. 36, 1903, p. 3083.

J'espérais obtenir par ce procédé la série des *p*-isopropylalcoylbenzènes. Il s'est produit une réaction tout à fait inattendue, qui m'a fourni l'explication du faible rendement en éthylbenzène observé par Houben lui-même (*loc. cit.*) dans la condensation du chlorure de benzyle avec l'iodure de méthylmagnésium. Le Mg Br Cl anhydre qui prend naissance dans la double décomposition semble en effet déterminer la condensation du chlorure de cumyle avec le toluène qui sert de diluant, tout comme le chlorure d'aluminium dans la réaction de Friedel et Crafts.

Voici la description de l'essai :

J'ai préparé une demi-molécule de bromure d'éthylmagnésium, en solution dans l'éther anhydre. J'ai transvasé rapidement, à l'abri de l'air, dans un ballon de 1000cm^3 , pour éliminer quelques parcelles de métal non dissous. J'ai ajouté à la solution 500cm^3 de toluène sec, j'ai distillé l'éther au bain-marie, puis ajouté goutte à goutte 85g (0mol , 5) de chlorure de cumyle. La réaction se produit aussitôt : l'éther libéré de sa combinaison avec le magnésien distille; le contenu du ballon passe peu à peu du brunâtre au blanc. On chauffe pendant 2 heures, après que tout le chlorure de cumyle a été ajouté. Le contenu du ballon est alors constitué aux deux tiers par une masse cristalline de couleur crème, surmontée d'un liquide jaunâtre. A l'ouverture du ballon, on observe quelques fumées blanches d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, on reprend par l'eau. Le précipité de Mg Br Cl se dissout avec un notable dégagement de chaleur, et la couche inférieure est à peu près limpide, ce qui montre que la double décomposition a dû être quantitative. On décante la couche toluénique, qui possède une légère fluorescence rose violacé, on lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau pure, on sèche sur du chlorure de calcium fondu, puis on fractionne sous pression réduite. Le toluène passe au-dessous de 70° sous 15mm , puis on recueille de 70 à 120° quelques centimètres cubes d'un liquide assez mobile à odeur de cymène, constitué vraisemblablement par du *p*-propylisopropylbenzène; le thermomètre monte ensuite rapidement et il passe de 182° à 190° une fraction importante sous la forme d'une huile incolore. Il reste dans le ballon un goudron très visqueux.

La fraction 70° - 120° sous 15mm est rectifiée sur du sodium jusqu'à ce que ce métal reste brillant au contact du liquide bouillant. Je n'ai pu obtenir de produit à point d'ébullition net et caractériser

par suite dans cette fraction le *p*-propylisopropylbenzène cherché.

La fraction 182°-190° (non corr.) fournit après rectification dans le vide, une huile incolore, à peu près inodore, bouillant à 193°-194° sous 20^{mm}, 5.

Analyse :

Matière.....	0,2743
CO ²a.....	0,9152
H ² O.....	0,2218

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ .
C.....	91,0	91,07
H.....	8,98	8,93

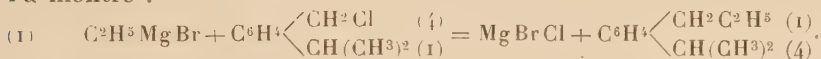
On a, en outre,

$$d_4^{19} = 0,9555, \quad n_D^{19} = 1,553, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 75,94.$$

Calculé pour C¹⁷H²⁰ avec six doubles liaisons :

$$R_m = 73,4.$$

Par quel mécanisme ce carbure C¹⁷H²⁰ a-t-il été engendré ? Il est plausible d'admettre que la réaction se passe d'abord comme Houben l'a montré :



Puis le MgBrCl, agit, dès qu'il est en quantité suffisante, comme le chlorure d'aluminium dans la réaction de Friedel et Crafts :



L'acide chlorhydrique naissant réagit alors sur le magnésien comme le font tous les corps possédant un atome d'hydrogène mobile :



On s'explique ainsi pourquoi la double décomposition semble de prime abord quantitative et pourquoi on recueille si peu de *p*-propylisopropylbenzène qu'il n'est pas possible de l'identifier avec certitude. On s'explique enfin pourquoi il se produit quelques fumées blanches d'acide chlorhydrique; c'est que le bromure d'éthylmagnésium ne se forme pas quantitativement à partir de 0^{mol}, 5 de

bromure d'éthyle et de 0^{ml}, 5 de magnésium. Or, j'ai ajouté 85^g de chlorure de cumyle (0^{mol}, 5) qui s'est trouvé en léger excès et s'est décomposé suivant (2) : l'acide chlorhydrique n'ayant plus rencontré de C² H⁵ Mg Br à décomposer s'est dégagé.

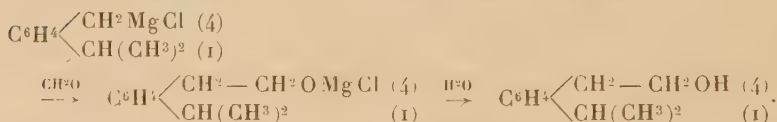
Ce même carbure C¹⁷ H²⁰ se forme avec un aussi bon rendement quand on fait réagir, dans les mêmes conditions que ci-dessus, le chlorure de cumyle sur le bromure de butylmagnésium, autrement dit la réaction est impuissante à fournir les *p*-isopropylalcoylbenzènes.

Je n'ai point cherché à déterminer en quelle position se faisait la soudure du radical cumyle sur le noyau du toluène. Je me propose d'étudier prochainement d'une manière systématique le mécanisme de la réaction de Houben.

Il ne faut pas songer à réaliser la double décomposition de Houben en l'absence de diluant, en élevant simplement la température par distillation de l'éther, car la réaction est alors d'une violence telle qu'elle ne peut être maîtrisée et entraîne la perte de la majeure partie des produits.

Condensation avec le trioxyméthylène.

Synthèse de l'alcool *p*-isopropylphényléthylique.



A la suspension dans l'éther d'une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, on ajoute 11^g de trioxyméthylène sec.

On porte et l'on maintient l'éther à une douce ébullition, pendant 5 heures, en agitant mécaniquement. Le traitement ordinaire permet d'isoler, à côté de 19^g de *p*-cymène, 19^g, 3 (rendement 31 pour 100) d'une huile incolore à odeur de *p*-cymène et d'alcool *p*-cuminique, bouillant nettement à 154° sous 28^{mm}, 5, qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière	0,1501
CO ²	0,4425
H ² O	0,1320

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O.
C	80,40	80,48
H	9,77	9,75

On a, en outre,

$$d_4^{19} = 0,969, \quad n_D^{19} = 1,522, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 51,61.$$

Calculé pour $C^{11}H^{16}O$ avec trois doubles liaisons et O'' :

$$R_m = 51,61.$$

La concordance entre les constantes ci-dessus et celles de l'alcool préparé par condensation de la monochlorhydrine du glycol avec le magnésien du *p*-bromocumène est satisfaisante, puisque pour ce dernier :

$$E_{b29} = 155^\circ, \quad d_4^{16} = 0,969, \quad n_D^{16} = 1,521.$$

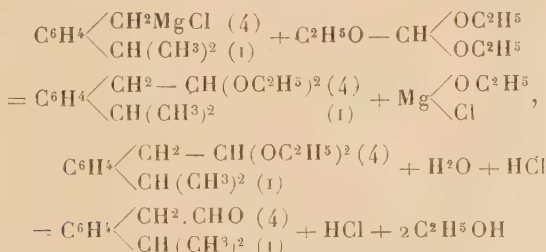
On remarque qu'en calculant R_m au moyen de l'incrément de l'oxygène d'oxydryle, l'exaltation moléculaire de l'alcool *p*-cumène éthylique est exactement la même (+0,69) que celle de l'alcool *p*-cuminique préparé par action de l'oxygène sur le chlorure de cumylmagnésium.

Si l'on prend l'incrément de l'oxygène de carbonyle, l'accord est parfait entre les valeurs expérimentales et calculées.

Condensation avec l'orthoformiate d'éthyle.

Synthèse de l'aldéhyde *p*-cuménacétique (aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique)

L'aldéhyde *p*-cuménacétique n'avait pas encore été décrite au moment ⁽¹⁾ où j'ai fait connaître le mode de préparation ci-dessous :



A la suspension dans l'éther d'une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, agitée mécaniquement, on ajoute 100^{cm}³ de toluène sec, puis on distille l'éther non combiné, au bain-marie. Quand la

(1) *C. R. Acad. Sci.* t. 177, 1923, p. 550.

distillation a cessé, on ajoute goutte à goutte 0^{mol}, 35 d'orthoformiate d'éthyle. Une réaction énergique se déclare, le liquide bout et l'éther combiné au magnésien distille. Lorsque l'introduction de l'orthoformiate est terminée, on continue à agiter pendant une demi-heure la masse jaune verdâtre pâteuse qui s'est formée. On décompose après refroidissement par de l'acide chlorhydrique étendu, on décante la couche toluénique surnageante, on la sèche sur du chlorure de calcium, on élimine le toluène par distillation, puis on fait bouillir le résidu pendant une heure avec de l'acide chlorhydrique 5 N, pour saponifier l'acétal. On agite l'huile surnageante avec du bisulfite de soude à 36° B., on essore la combinaison bisulfite qui se forme au bout de quelques minutes, et on la décompose par distillation avec une solution de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttes huileuses. L'aldéhyde est isolée au moyen de l'éther et l'extrait éthéré est soumis à la distillation fractionnée. Après rectification dans le vide, on obtient l'aldéhyde *p*-cuménacétique sous la forme d'un liquide jaune pâle, doué d'une odeur pénétrante et tenace de verveine, moins fine toutefois que celle de la plante.

Elle bout sans décomposition vers 243° et à 120° sous 15^{mm}.

Le rendement est d'environ 30 pour 100.

Analyse :

Matière.....	0,2143
CO ²	0,6390
H ² O.....	0,1672

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O.
C.....	81,3	81,48
H.....	8,67	8,64

On a, en outre,

$$d_4^{16} = 0,979, \quad n_D^{16} = 1,513, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 49,8.$$

Calculé pour C¹¹H¹⁴O avec trois doubles liaisons :

$$R_m = 49,7.$$

L'aldéhyde *p*-cuménacétique se transforme à la longue en une huile très visqueuse.

Elle réduit immédiatement à froid le nitrate d'argent ammoniacal et colore en violet foncé la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Par contre, elle est sans action sur la liqueur de Fehling et ne donne pas la réaction de Legal.

La semicarbazone se fait bien; elle cristallise dans l'alcool en paillettes blanches miroitantes, fusibles à 181° sur le bloc Maquenne.

Peu après la présentation de ma Note à l'Académie des Sciences, MM. P. Chuit et J. Bolle ont publié un Mémoire sur la préparation de l'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique et de quelques-uns de ses isomères et homologues, dans lequel ils indiquent qu'ils ont obtenu cette aldéhyde plusieurs années avant moi, en appliquant à l'aldéhyde *p*-cuminique la méthode d'Erlenmeyer et de M. Darzens. Comme ils n'ont pas rendu publique leur découverte, j'ai pu présenter l'aldéhyde *p*-cuménacétique comme un composé nouveau.

Les données de MM. Chuit et Bolle concordent avec les miennes, sauf en ce qui concerne le point de fusion de la semicarbazone et la nature du parfum de l'aldéhyde.

Ces auteurs indiquent que le point de fusion en tube capillaire de la semicarbazone est de 172°, alors que j'ai trouvé pour le point de fusion instantanée sur le bloc Maquenne, 181°. Le manque de concordance des points de fusion est dû à la différence des procédés employés pour les déterminer. On sait que lorsqu'un corps pur ne subit aucune altération à la température où se manifeste son changement d'état, le choix de la méthode et le mode de chauffage employés pour la détermination du point de fusion sont indifférents. Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'un corps facilement altérable; dans ce cas, les produits de sa décomposition viennent se mélanger à ce qui reste de matière intacte et en abaissent le point de fusion d'une quantité d'autant plus grande qu'ils sont plus abondants. Pour définir le point de fusion d'une substance qui s'altère sous l'action de la chaleur — et c'est le cas de la semicarbazone qui nous occupe — il est indispensable de préciser les circonstances dans lesquelles il a été observé, car tandis que le point de fusion instantanée sur le bloc Maquenne est fixe, le point de fusion observé en tube capillaire varie avec le temps de chauffe et s'abaisse d'autant plus que celui-ci a été plus rapide.

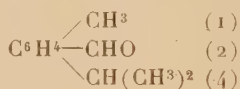
(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 35, 1924, p. 200.

Je rappellerai, à ce propos, l'exemple classique de la phényl-glucosazone dont le point de fusion est, en tube capillaire, à 205° (non corr.) d'après E. Fischer et à 230° d'après G. Bertrand, sur le bloc Maquenne.

Pour citer un exemple non moins convaincant, qui se rapporte à l'homologue inférieur de notre aldéhyde, au *p*-cuminal, j'ai trouvé dans un Mémoire de K. v. Auwers ⁽¹⁾, $F = 209^{\circ}\text{--}210^{\circ}$ pour la semicarbazone soigneusement purifiée, tandis qu'elle fond instantanément sur le bloc Maquenne à 222°, comme je l'ai constaté, en accord avec Sommelet ⁽²⁾.

Pour MM. Chuit et Bolle, l'odeur de l'aldéhyde *p*-cuménacétique rappelle celle de l'aldéhyde *p*-cuminique, en plus agréable et plus frais, en même temps que le zeste d'orange, mais pas le parfum de la verveine. Je me range volontiers à l'appréciation de mes contradicteurs, beaucoup plus qualifiés que je ne le suis pour analyser un parfum complexe. Je ferai remarquer toutefois, par un exemple pris dans la série *p*-cyménique même, combien des spécialistes incontestés peuvent différer d'opinion dans l'appréciation de l'odeur d'un même produit :

M. A. Verley ⁽³⁾ et L. Bouveault ⁽⁴⁾ ont fait connaître simultanément l'aldéhyde



M. A. Verley lui attribue une odeur de verdure peu agréable, rappelant la carotte; L. Bouveault, au contraire, une odeur mixte assez agréable d'amandes amères et de citron.

Frappé de cette discordance, L. Bouveault la relève peu après en ces termes : « Je crains que les aldéhydes de M. Verley ne soient quelque peu bromées dans le noyau, comme est chlorée l'aldéhyde benzoïque du chlorure de benzyle, fait qui nuit beaucoup à son emploi en parfumerie. Ce qui me fait croire à la présence du brome, c'est l'odeur désagréable que M. Verley attribue à l'aldéhyde dérivée du cymène. Celle que j'ai préparée possède, au contraire, une odeur

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, t. 55, 1922, p. 3872.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 15, 1914, p. 443.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, 1897, p. 913.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, p. 942.

agréable qui rappelle à la fois le cymène et l'aldéhyde benzylique. »

M. A. Verley ⁽¹⁾ répond à cette objection en affirmant qu'il n'a pas constaté la présence de brome dans son aldéhyde.

MM. Chuit et Bolle, qui viennent de donner un mode opératoire détaillé pour la préparation de cette aldéhyde par la méthode de Bouveault, lui attribuent une odeur rappelant celle des aldéhydes cuminique et benzoïque.

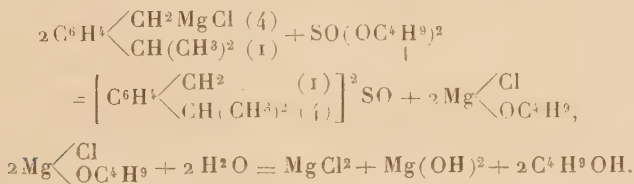
J'ai préparé à mon tour la même aldéhyde, par un procédé différent, qui me l'a fournie à l'état de pureté : par condensation de l'orthoformiate d'éthyle avec le magnésien du 2-bromo-*p*-cymène pur. Pour ce qui est de son odeur, je penche plutôt vers l'opinion de Bouveault.

Un proverbe dit qu'on ne discute pas des couleurs; l'exemple précis que je viens d'invoquer prouverait qu'il en est de même des odeurs, si la littérature sur le sujet ne l'avait déjà surabondamment démontré.

Condensation avec la sulfite dibutylique. Synthèse de la dicumylsulfonone.



Cette sulfonone n'avait pas été décrite au moment où je l'ai fait connaître ⁽²⁾.



On ajoute goutte à goutte, à la suspension dans l'éther d'une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, α^{mol} , 35 de sulfite dibutylique. La réaction est assez vive. Quand les trois quarts environ de sulfite ont été ajoutés, le contenu du ballou est transformé en une

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19, 1898, p. 139.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 1828.

masse pâteuse gris rosé. On traite comme à l'ordinaire, et l'on isole à la distillation dans le vide, de l'alcool butylique, une petite quantité de *p*-cymène et une trace de sulfite dibutylique.

Le résidu du ballon constitue un épais sirop orangé qui se prend lentement (24 heures) en une masse cristalline. On essore sur plaque poreuse, puis on fait cristalliser dans la ligroïne la poudre blanche à toucher gras qu'on a ainsi obtenu. La dicumylsulfinone cristallise sous la forme de paillettes blanches, fusibles à 100°.

Analyse. — 1° Pour C et H :

Matière.....	0,2000
CO ²	0,5637
H ² O.....	0,1494

2° Pour S :

Matière.....	0,1668
SO ⁴ Ba.....	0,1247

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ SO.
C.....	76,87	76,43
H.....	8,30	8,28
S.....	10,27	10,20

DICUMYLSULFONE : [(4) (CH³)²CH — C⁶H⁴ — CH²(1)] SO². — Cette sulfone, nouvelle également, s'obtient avec la plus grande facilité par oxydation de la sulfinone dissoute dans l'acide acétique cristallisable par la quantité théorique de permanganate de potassium, comme il a été dit pour la *pp*-diisopropylphénylsulfone.

Elle se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 145°. Elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Elle est peu soluble au contraire dans l'alcool froid.

Analyse :

Matière.....	0,1789
SO ⁴ Ba.....	0,1254

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ SO ² .
S....	9,63	9,71

Condensation avec le dichloro-1.3-propène.
Synthèse du *p*-isopropyl- ω -chlorobuténylbenzène.



On prépare à la manière habituelle, une demi-molécule de chlorure de cumylmagnésium, en suspension dans l'éther anhydre. On y ajoute 250^{cm}³ de toluène et l'on distille au bain-marie pour chasser l'éther non combiné. On fait alors tomber goutte à goutte dans la liqueur, en agitant mécaniquement, 0^{mol}, 35 de dichloro-1.3-propène.

Une réaction énergique se déclare aussitôt. L'éther combiné au magnésien distille, en même temps que du toluène, si l'addition de réactif est trop rapide. Quand la moitié environ du dichloro-1.3-propène a été ajoutée, la couleur vire au rose violacé. Cette teinte fonce peu à peu et devient rouge brique vers la fin de l'opération. On décompose sur la glace après refroidissement. Le chlorure de magnésium anhydre se dissout avec un bruissement de fer rouge. On obtient une couche aqueuse à peu près limpide, qui s'éclaircit aussitôt par addition d'un peu d'acide chlorhydrique. La couche toluénique est jaunâtre et possède une forte fluorescence violette. On continue l'opération comme il a été dit au Chapitre II. On isole à la distillation dans le vide :

1^o 10^g environ d'un liquide incolore, à odeur de carotte, analogue à celle de l' ω -chlorallyl-*p*-isopropylbenzène, bouillant à 148° sous 20^{mm}.

2^o Vers 200° sous 20^{mm}, un liquide qui se prend par refroidissement en une masse cristalline formée de lamelles minces, transparentes, qu'on essore sur plaque poreuse et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Elles fondent alors à 62°. Elles ne contiennent pas de chlore.

DÉRIVÉ ω -CHLORALLYLÉ. — Analyse. — 1^o Pour C et H :

Matière.....	0,2134
CO ₂	0,5868
H ² O.....	0,1571

2^o Pour Cl :

Matière.	0,1870
AgCl.....	0,1272

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁷ Cl.
C.....	75,00	74,82
H.....	8,18	8,15
Cl.....	16,82	17,02

On a, en outre,

$$d_4^6 = 1,015, \quad n_D^{20} = 1,537, \quad \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d} = 64,15.$$

Calculé pour C¹³ H¹⁷ Cl avec quatre doubles liaisons :

$$R_m = 63,40.$$

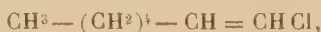
CARBURE Éb₂₀ = 200°. — La substance cristallisée en feuillets minces, transparents, fusibles à 62°, fournit à l'analyse les résultats suivants :

Matière.....	0,2196	0,2010
CO ²	0,7269	0,6648
H ² O.....	0,1988	0,1800

d'où, en centièmes,

I.....	C = 90,28	H = 10,06
II.....	C = 90,20	H = 9,95

La formation de ce carbure est due à ce que l'atome de chlore, situé en ω sur une chaîne buténylée est devenu labile, comme il l'est en série grasse, par exemple, pour l'heptène chloré :



au lieu que le chlore en ω sur la chaîne allylée fixée au noyau benzénique est très stable.

Les trois carbures suivants peuvent se former :

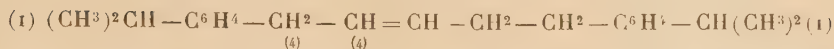
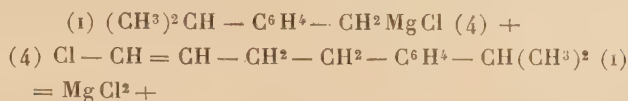
1° Le carbure C²⁰ H²⁴, par condensation du dérivé



avec le toluène, sous l'influence de Mg Cl² anhydre, comme je l'ai montré à propos de l'action du chlorure de cumyle sur le bromure d'éthylmagnésium :



2° Le carbure $C^{23}H^{30}$, par la réaction de Houben :

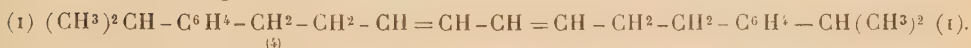
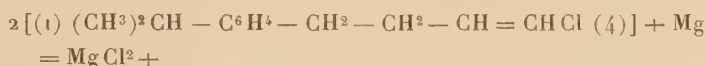


entre le chlorure de cumylmagnésium et le dérivé ω -chlorobutényle engendré par la réaction normale du dichloro-1.3-propène sur le chlorure de cumylmagnésium.

3° Le carbure $C^{26}H^{34}$, par duplication du radical



sous l'influence du magnésium réagissant comme le sodium dans la réaction de Wurtz :



Les résultats de l'analyse excluent le carbure $C^{20}H^{24}$, et cadrent le plus nettement avec la formule $C^{23}H^{30}$.

	Trouvé.		Calculé pour		
	I.	II.	$C^{20}H^{24}$.	$C^{23}H^{30}$.	$C^{26}H^{34}$.
C.....	90,28	90,20	90,84	90,14	90,01
H....	10,06	9,95	9,16	9,88	9,99

Les chiffres de carbone et d'hydrogène des deux carbures $C^{23}H^{30}$ et $C^{26}H^{34}$ sont trop voisins pour qu'on puisse choisir l'un plutôt que l'autre. Le mode de formation du carbure $C^{23}H^{30}$ me paraît toutefois plus plausible que celui du carbure $C^{26}H^{34}$. Seule, une oxydation permettrait de trancher la question. Une perte accidentelle de matière m'oblige malheureusement à abandonner cette question momentanément. Je la reprendrai à un point de vue plus général, en étudiant la condensation du dichloro-1.3-propène avec les combinaisons organomagnésiennes mixtes des dérivés chlorométhyléniques aromatiques que la précieuse méthode de M. G. Blanc vient de mettre à la disposition du chercheur.

RESUMÉ ET CONCLUSIONS.

J'ai montré dans ce Mémoire que la série *p*-cyménique s'édifiait avec une remarquable facilité à partir de l'alcool isopropylique, produit passé depuis peu dans le domaine industriel.

Les deux agents essentiels de cette édification sont le sulfate diisopropylique, que j'ai introduit pour la première fois en synthèse, et le cumène (isopropylbenzène), préparés tous deux à partir de l'alcool isopropylique. Le premier est trop altérable et trop coûteux pour constituer un agent d'alcoylation usuel. J'ai donné, par contre, une préparation du second, soigneusement étudiée au point de vue du rendement, préparation qui donne ce carbure dans des conditions de facilité et de bon marché relatifs tels qu'il passera sans doute du rang de produit rare qu'il occupait jusqu'ici, à celui de matière première industrielle.

J'ai réalisé le passage du cumène au *p*-cymène et à ses dérivés par l'emploi de deux combinaisons organomagnésiennes mixtes nouvelles : le bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium et le chlorure de cumylmagnésium.

Le *p*-bromocumène et le chlorure de cumyle qui servent à les préparer s'obtenant aisément et avec de très bons rendements à partir du cumène, ces deux nouveaux magnésiens sont aussi facilement accessibles que ceux du bromobenzène et du chlorure de benzyle.

Cela posé, voici les principaux résultats obtenus avec ces quatre intermédiaires : sulfate diisopropylique, cumène, bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium et chlorure de cumylmagnésium :

1° Réalisation de trois synthèses nouvelles du *p*-cymène, qui confirment d'une manière définitive la constitution de ce carbure, démontrée par O. Widman en 1891, au moyen d'une quantité infime de *p*-méthylisopropylbenzène synthétique et admise depuis :

a. Une synthèse complète à partir du *p*-dibromobenzène par remplacement successif de chacun des atomes de brome par un radical méthyle et par un radical isopropyle, au moyen des bromures

de *p*-bromophénylmagnésium, puis de *p*-méthylphénylmagnésium et des sulfates diméthylque et diisopropylique.

b. En condensant le bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium avec le sulfate diméthylque.

c. En décomposant par l'eau le chlorure de cumylmagnésium.

De ces trois synthèses, les deux premières sont, comme celle de O. Widman et bien qu'elles aient un rendement double du sien, de simples modes de formation. La dernière constitue au contraire une très pratique préparation, plus avantageuse que la méthode classique au camphre et que la purification très laborieuse du *p*-cymène extrait des résidus de la fabrication de la pâte de bois (« spruce turpentine ») industrielle.

2° Le problème de l'obtention du *p*-cymène pur, soulevé par Auwers, m'a conduit à proposer comme solution le carbure que j'ai préparé à partir du thymol, en décomposant par l'eau le magnésien du 3-bromo-*p*-cymène qu'on en dérive.

3° J'ai donné trois préparations synthétiques de l'alcool, de l'aldéhyde et de l'acide *p*-cuminiques qui feront abandonner certainement leur obtention à partir du cumin, seule usitée jusqu'ici.

4° J'ai obtenu l'alcool *p*-isopropylphényléthylique et l'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique qui n'avaient pas encore été décrits. Le premier confirme la règle d'homologie de la chimie des parfums, le second l'infirme.

5° Parmi les nombreux composés nouveaux que j'ai préparés, la série des éthers *p*-cuminiques, *p*-cumyloxy et *p*-cuménacétiques a montré que les réfractions moléculaires calculées par la formule de Lorenz, cadraient mal avec les valeurs théoriques calculées avec les incréments usuels. Tous possèdent une notable exaltation de la réfraction moléculaire, plus forte lorsque le carboxyle est fixé au noyau (série *p*-cuminique) que lorsqu'il en est séparé par un chaînon gras (éthers *p*-cumyloxy et *p*-cuménacétiques).

Mes éthers ayant été préparés en quantité suffisante pour que j'en puisse garantir les constantes (tous passaient, à la distillation, dans un intervalle d'un degré), il y a lieu de recalculer les incréments pour les éthers aromatiques, pour lesquels on n'a disposé jusqu'ici que d'un nombre infime de constantes utilisables pour cette étude de la réfraction moléculaire. Je me propose de faire ce calcul lorsque je serai en possession des données relatives aux éthers des acides paral-

coylbenzoïques, parce que l'étude que je viens de faire de la série *p*-cyménique m'a montré que l'alcoyle substituant devait exercer une influence sur la réfraction moléculaire. La mise au point de la préparation du chlorure d'éthyloxalyle que j'ai décrite, me permettra d'obtenir facilement ces acides paralcoylbenzoïques par la méthode de Bouveault.

6° L'étude de la réaction de Houben appliquée au chlorure de cumyle m'a mis sur la voie de l'explication des très faibles rendements en carbure cherché fournis par cette méthode.

7° La recherche d'un procédé pratique d'isopropylation m'a conduit à élucider le mode d'action sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes :

a. Des sulfates dialcooliques mixtes, dans lesquels le résidu le moins carboné s'est révélé seul actif;

b. Des chlorosulfonates alcooliques qui donnent des acides sulfoniques;

c. Des sulfites alcooliques qui fournissent des sulfinones;

d. Des phosphites et des phosphates phénoliques qui sont dépourvus d'action.

8° La recherche d'un nouveau mode synthétique de préparation des aldéhydes arylaliphatiques m'a fait découvrir en l'action du dichloro-1.3-propène sur les magnésiens une précieuse méthode de synthèse de dérivés ω -chlorallylés cycliques et par eux de carbures acétyléniques, d'alcools et d'aldéhydes cycliques.

En série cyclique, en effet, aucun composé du type



n'avait été décrit jusqu'ici.

La transposition moléculaire immédiate de ces composés sous l'action de la potasse alcoolique à chaud fournit les oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoylecinnamyle :



qui donnent par saponification les alcools cinnamiques substitués :



desquels on passe aux aldéhydes cinnamiques substituées :

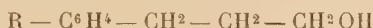


Comme on ne connaît que l'alcool et l'aldéhyde cinnamiques dans la série des alcools éthyléniques cycliques du type précédent, on voit quelle importante contribution cette méthode nouvelle apporte à ce Chapitre.

Les éthers-oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoyleinnamyle fixent aisément deux atomes d'hydrogène par molécule en se transformant en oxydes mixtes d'alcoyle et d'alcoylphénylpropyle :



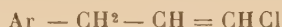
qui, saponifiés donnent les alcools correspondants :



qui permettent à leur tour de passer aux aldéhydes :



Traités par l'amidure de sodium, par la méthode de M. Bourguel, les chlorures



fournissent les carbures acétyléniques :



9^o Je continue l'édification de la série *p*-cyménique à partir de l'alcool isopropylique par l'emploi des magnésiens des 2- et 3-bromo-*p*-cymènes. J'ai obtenu déjà le carvacrol et je suis sur la voie de la synthèse du thymol, confirmant ainsi la valeur immense des méthodes magnésiennes pour les synthèses organiques les plus diverses.

Vu et approuvé :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

V. GRIGNARD.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 24 avril 1925,

LE RECTEUR,

PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,

J. CAVALIER.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	I
 CHAPITRE I. — <i>Synthèses nouvelles du paracymène.</i> 	
Historique.....	7
Synthèse du paracymène au moyen du sulfate diisopropylique.....	12
Passage du cumène au paracymène.....	19
Sur le paracymène pur.....	28
 CHAPITRE II. — <i>Synthèses au moyen du bromure de p-isopropylphénylmagnésium.</i> 	
Préparation du magnésien.....	30
Synthèse du <i>p</i> -cuménol.....	32
Synthèse de l'acide <i>p</i> -cuminique.....	35
Éthers de l'acide <i>p</i> -cuminique.....	36
Synthèse de l'alcool <i>p</i> -cuminique.....	49
Synthèse de l'alcool <i>p</i> -isopropylphényléthylique.....	50
Synthèse de l'aldéhyde <i>p</i> -cuminique.....	52
Synthèse de la <i>p-p'</i> -diisopropylphénylsulfonone.....	55
Synthèse de l' ω -chlorallyl- <i>p</i> -isopropylbenzène.....	58
 CHAPITRE III. — <i>Synthèses au moyen du chlorure de cumylmagnésium.</i> 	
Préparation du chlorure de cumylmagnésium.....	68
Synthèse de l'alcool <i>p</i> -cuminique.....	70
Éthers <i>p</i> -cumyliques.....	71
Synthèse de l'acide <i>p</i> -cuménacétique.....	77
Éthers <i>p</i> -cuménacétiques.....	79
Synthèse du <i>p</i> -propylisopropylbenzène.....	84
Synthèse de l'alcool <i>p</i> -isopropylphényléthylique.....	88
Synthèse de l'aldéhyde <i>p</i> -cuménacétique.....	89
Synthèse de la dicumylsulfonone.....	93
Synthèse du <i>p</i> -isopropyl- ω -chlorobuténylbenzène.....	95
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....	98

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}.

Quai des Grands-Augustins, 55.

76043-25

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^o,
76043 Quai des Grands-Augustins, 55.
